АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ НАУЧНОЙ ИНФОРМАЦИИ

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ

ХИМИЯ

РЕФЕРАТЫ

24678—28063

*

№ 9 1956

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

МОСКВА

ε

СОДЕРЖАНИЕ

Адрес редакции: Москва Д-219, Балтийский пос., д. 42Б

ПОПРАВКА

В РЖХим, 1956, № 7, в реферате 19143 замечены опечатки.

Просьба на соответствующее место наклеить прилагаемый исправленный текст.

Установлено, что под действием NaOH в р-ре (этанол-диоксан) *транс*-I и *транс*-II легко отщепляют к-ту с образованием соответственно бензоата или ацетата 1,5-дихлорантрола-9 (**VI** и **VII**), а *транс*-**III** отщепляет молекулу воды с образованием **VI**, *транс*-**IV** отщепляет HCl с образованием 1,8,10-трихлорантрацена. При той же обработке *цис*-**I** превращается главным образом в *цис*-**V**, причем одновременно образуется небольшое кол-во (3,3% при 22° и 7% при 62°) 1,5-дихлорантрола (**VIII**) или 1,5-дихлорантрона (**IX**) (идентифицированы превращением в 1,5-дихлорантрахинон (**X**)). *цис*-**II** практически не изменяется в условиях р-ции. Кинетич. исследования показали, что *k* в *л/сек моль* при 22,44° для *транс*-**I** 0,175, *цис*-**I** 0,000143, *транс*-**II** 0,0717, *транс*-**III** 0,356, *транс*-**IV** 0,550, *транс*-**V** 0,0108 и *цис*-**V** 0,0002. Таким образом, в исследованных системах *транс*-производные вступают в р-цию 1,4-сопряженного отщепления со значительно большей скоростью, причем отщепляются лишь *цис*-расположенные заместители. При температурных воздействиях наблюдается та же правильность. Так, при нагревании до т-ры плавления *транс*-**I** и *транс*-**II** образуются соответственно **VI** и **VII**, а *цис*-**I** и *цис*-**II** при этом не изменяются. Авторы обсуждают причины преимущественного *цис*-отщепления и указывают на возможность электронного и пространственного влияния атомов Cl в 1 и 3 кольцах антрацена на этот процесс. Для синтеза *цис*- и *транс*-**II** 10 ммолей 1,5-дихлор-9,10-дибром-9,10-дигидроантрацена, т. пл. 176—180° (разл.), полученного бромированием 1,5-дихлорантрацена в CCl_4, кипятят 25 мин. с р-ром 7 *г* безводн. CH_3COONa в 35 *мл* лед. CH_3COOH. Охлажд. смесь выливают на лед и отфильтровывают осадок, выход 60%. Фракционной кристаллизацией из диоксана (40%) и ацетона

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ
ХИМИЯ

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР *В. В. Серпинский.* УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ *И. А. Зайцев.*
РУКОВОДИТЕЛИ СЕКТОРОВ И ГРУПП: *Х. С. Багдасарьян, Д. А. Бочвар, Л. М. Броуде, А. И. Бусев, М. Е. Дяткина, В. В. Кафаров, В. Л. Кретович, Д. Н. Курсанов, Б. А. Сасс-Тисовский, В. А. Соколов, К. С. Топчиев, Н. А. Фукс*

Рефераты 24678—28063 № 9 10 мая 1956 г.

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

МЕТОДОЛОГИЯ. ИСТОРИЯ. НАУЧНЫЕ УЧРЕЖДЕНИЯ И КОНФЕРЕНЦИИ. ПРЕПОДАВАНИЕ. ВОПРОСЫ БИБЛИОГРАФИИ И НАУЧНОЙ ДОКУМЕНТАЦИИ

24678. **Химическая наука и промышленность в свете решений XX съезд КПСС.**—, Успехи химии, 1956, 25, № 3, 257—262

24679. **Важнейшие юбилейные и памятные даты из истории химии в 1956 г. Фигуровский Н. А.,** Химия в школе, 1956, № 1, 17—23

24680. **Памятные дни химии [в 1955 г.]. Кноблаух** (Gedenktage der Chemie. Knoblauch Hans G.), Lab.-Praxis, 1955, 7, № 12, 137—139 (нем.)

24681. **Хронологическая таблица по истории керамики. Ешке** (Keramische Geschichtszahlen. Jaeschke A.), Ber. Dtsch. keram. Ges., 1955, **32**, № 2, 52—54; № 3, 75—79; № 4, 100—104; № 5, 157—160; № 6, 181—184; № 7, 214—218; № 8, 238—240; № 9, 272—274; № 11, 335—340 (нем.)

Хронология событий, относящихся к произ-ву керамики, с древних времен по 1930 г. Д. Т.

24682. **Развитие производства кокса в России. Кустов Б. И.,** Кокс и химия, 1955, № 2, 21—26

Краткий историч. обзор (до 1917 г.). Библ. 19 назв.

24683. **Баденская анилиновая и содовая фабрика. Исследователи, изобретатели и технологические процессы мирового значения. Вольф** (Die BASF. Forscher, Erfinder und Verfahren von weltweiter Bedeutung. Wolf G.), VDI Nachr., **1954**, **8**, № 11, 4 (нем.)

24684. **О ранее неизвестных предвидениях Д. И. Менделеева. Кедров Б. М.,** Вестн. АН КазССР, 1953, № 12, 14—23; An. Rom.-Sov. Ser. chim., 1954, **7**, № 3, 12—23 (рум.)

На основе вновь опубликованных материалов (см. РЖХим, 1953, 2690) приводятся данные, относящиеся к предвидению Менделеевым: 1) существования 18 неизвестных элементов, 2) изменчивости элементов. Д. Т.

24685. **Алексей Иванович Ходнев. Фигуровский Н. А., Соловьев Ю. П.,** Тр. Ин-та истории естествозн. и техники АН СССР, 1954, **2**, 19—45.

Очерк жизни, научной, педагогич. и общественной деятельности видного русского химика XIX в. А. И. Ходнева, профессора Харьковского ун-та и активного деятеля Вольного экономич. об-ва. Приведен портрет и список основных трудов. Д. Т.

24686. **Киевский период научной и общественной деятельности Л. В. Писаржевского (1908—1911). Гловацкий М. Т.,** Укр. хим. ж., 1955, **21**, № 6, 810—815

Краткий обзор научных работ; сведения о педагогич. и общественной деятельности. Использованы архивные материалы. Д. Т.

24687. **Федор Александрович Торопов (1884—1953). Звягинцев О. Е., Валяшко М. Г.,** Ж. прикл. химии, 1955, 28, № 12, 1345—1346

Краткий очерк жизни, научной и инженерной деятельности Ф. А. Торопова, крупного специалиста в области красящих в-в и радиевой пром-сти. Д. Т.

24688. **Джеймс Самнер. Дунс** (Prof. James B. Sumner. Dounce Alexander L.), Nature, 1955, **176**, № 4488, 859 (англ.)

Некролог крупного биохимика-энзимолога Дж. Самнера, профессора Корнелльского ун-та (США). Д. Т.

24689. **Вольфганг Паули. Либен** (Wolfgang Pauli. Lieben A.), Österr. Chem.-Ztg., 1955, **56**, № 23—24, 336—337 (нем.)

Некролог В. Паули (1869—1955), известного австрийского ученого в области коллоидной химии. Д. Т.

24690. **Франц Майер. Янш** (Franz X. Mayer. Jansch H.), Österr. Chem.-Ztg, 1955, **56**, № 23—24, 333—336 (нем.)

Некролог профессора Венского ун-та Ф. Майера (1904—1955), специалиста в области судебной химии, токсикологич. и спектрального анализа. Перечень научных трудов, 47 назв. Д. Т.

24691. **Профессор Юзеф Турский.**— (Prof. Dr. Józef Turski.—), Przegl. skórzany, 1955, **10**, № 12, Biul. lab. kolorystyczn., 4 (польск.)

Некролог проф. Варшавского политехнич. ин-та Ю. Турского, химика-колориста, специалиста в области крашения и отделки кож. Д. Т.

24692. **Александр Павлович Виноградов.**—, Завод. лаборатория, 1955, **21**, № 12, 1516—1517

К 60-летию со дня рождения крупного геохимика и химика-аналитика акад. А. П. Виноградова. Д. Т.

24693. **Петр Петрович Будников. Бережной А. С., Войнаральский Х. П.,** Укр. хим. ж., 1955. **21**, № 6, 822—824

См. также РЖХим, 1956, 15164, 15165, 18380. Д. Т.

24694. **Петр Петрович Будников.**—, Цемент, 1955, № 6, 31

24695. **Г. Ф. Марк. Мюллер** (H. F. Mark. Müller F. H.), Kolloid-Z., 1955, **144**, № 1—3, 1—2 (нем.)

К 60-летию со дня рождения. См. также РЖХим, 1956, 21568. Д. Т.

24696. **Химия в новом учебном плане.**—, Химия в школе, 1956, № 1, 3—8

Рассматриваются общеметодич. вопросы в связи с введением с 1954 55 учебного года новых учебных планов и программ в средней школе. Д. Т.

24697. **Элементы политехнического обучения в преподавании химии в школах рабочей молодежи. Я н о в Г. И.,** Химия в школе, 1956, № 1, 28—32.

Из педагогич. опыта автора. Д. Т.

24698. **К методике изучения теории электролиза водных растворов. Т у р ы ш е в И. К.,** Химия в школе, 1956, № 1, 24—28

Приведена проверенная автором на практике методика изложения в X классе средней школы процесса электролиза на основе применения ряда активности.

24699. **Методика и техника составления школьной коллекции элементов и их соединений. М а м е н к о** (Методика і техніка колекціонування в школі елементів і їх сполук. М а м е н к о А. У.), Наук. зап. Черкаськ. держ. пед. ін-ту, 1954, № 6, 7—11 (укр.)

24700. **Опыт выращивания кристаллов из растворов. В а р ф о л о м е е в а Е. К., З о л о т о в а З. Г., Е г о р о в а О. Н., А н т о н о в а Н. К.,** Химия в школе, 1956, № 1, 58—62

Приведены практич. указания по выращиванию крупных кристаллов солей и оформлению школьной коллекции кристаллов. Д. Т

24701. **Автогазометр. К р о т к о в В. В.,** Химия в школе, 1956, № 1, 54—55

Описаны устройство и работа самодельного прибора, дающего возможность замерять собираемый и расходуемый газ. Рекомендован для школьных занятий. Д. Т.

24702. **Окислы азота и методы их изучения. К у ч е р е н к о** (Окисли азоту і методи їх вивчення. К у ч е р е н к о Н. І.), Наук. зап. Київськ. держ. пед. ін-ту, 1954, 15, № 2, 17—23 (укр.)

Описаны школьные опыты получения окислов азота.

24703. **Методика получения чистой серы. К р у п а т к и н** (Методика здобування чистої сірки. К р у п а т к і н І. Л.), Наук. зап. Черкаськ. держ. пед. ін-ту, 1954, № 6, 13—16 (укр.)

Описана методика (перекристаллизация из скипидара и промывка спиртом) для школьных занятий. Д. Т.

24704. **Прибор для демонстрации ускорения химической реакции. Ч е н д р о в А. Д.,** Химия в школе, 1956, № 1, 45—47

Описаны три опыта для демонстрации влияния на скорость р-ции избытка одного из реагентов (взаимодействие NH_3 с H_2SO_4; HCl-газа и HCl-к-ты со щелочью; окислов азота и HNO_3 со щелочью). Д. Т.

24705. **Действующие модели химических установок. К у ч е р е н к о Н. И.,** Химия в школе, 1956, № 1, 48—50

Описание установок для получения H_2SO_4 (по контактному способу) и HNO_3. Д. Т.

24706. **Лабораторные опыты в связи с изучением углеводородов. П о л о с и н В. С.,** Химия в школе, 1956, № 1, 51—52

Описаны получение этилена из спирта над необожженной глиной и крекинг нефтепродуктов. Д. Т.

24707. **Каталитическое окисление спиртов. Б р о м Ф.,** Химия в школе, 1956, № 1, 52—54

Подробно описаны три варианта проведения демонстрационного опыта окисления спиртов в альдегиды.

24708. **Два опыта по углеводам. Ш а м ш у р и н А. А.,** Химия в школе, 1956, № 1, 56—58

Описаны синтез сахаристого в-ва по Бутлерову (см. также РЖХим, 1956, 15179), и эффективный способ получения сахарозы из свеклы (см. также РЖХим, 1953, 7805). Д. Т.

24709. **Школьные опыты по химической переработке жиров и углеводов. Г р а б е ц к и й А. А., Ц в е т к о в Л. А.,** Химия в школе, 1954, № 4, 47—55

Описаны опыты по гидрогенизации растительного масла, осахариванию крахмала, гидролизу клетчатки и получению искусственного волокна. Д. Т.

24710. **К методике составления библиографических указателей научной литературы по химии (Из опыта работы). К а м е н о г р а д с к а я О. П.,** Тр. Б-ки АН СССР и Фундам. б-ки обществ. наук АН СССР, 1955 2, 97—121

24711. **Первый русский химический журнал. К о з л о в Н. С.,** Уч. зап. Молотовск. гос. пед. ин-та, 1954, № 13, 155—192

История возникновения «Химического журнала Н. Н. Соколова и А. Н. Энгельгардта», издававшегося в 1859—1860 гг., и подробный обзор опубликованного материала. Приведены сведения о выходивших в России до середины XIX в. периодич. изданиях, содержащих публикации по химии. Библ. 39 назв. Д. Т.

24712 К. **Словарь современной химии. П а п а з о л ь и** (Dizionario della chimica moderna. P a p a s o g l i E m i l i o. Firenze C. Cya, 1955, X, 429 p., 6000 L.) (итал.)

24713 К. **О развитии чешской химии. П е т р у, Г а е к** (O vývoji české chemie. P e t r ů F r a n t i š e k, H á j e k B o h u m i l. Praha, Orbis, 1954, 152, [10] str., 15 Kčs) (чеш.)

24714 К. **Краткая история французской фармации. П е р ш е р о н, Л е - Р у** (Petite histoire de la pharmacie française. P e r c h e r o n M a u r i c e, L e R o u x M a d e l e i n e. Avignon, E. Aubanel, 1955, 224 p., ill., 2500 fr.) (франц.)

24715. К. **Неорганическая химия в опытах. Пособие для учителей общеобразовательной школы. Ф а б и н и** (Anorganická chémia v pokusoch. Príručka pre učitel'ov všeobecne vzdelávacích škol. F a b i n i J á n. Bratislava, SPN, 1953, 1954, 230, [7] str., il., 24 Kčs) (словац.)

24716 К. **Катализ и его освещение в курсе химии средней школы. Лекция для учителей. Э п ш т е й н Д. А.** М., Изд-во Акад. пед. наук РСФСР, 1955, 24 стр., 30 коп.

24717 К. **Основы химии. С о у ч е к, Э ф ф е н б е р г е р** (Základy chemie. S o u č e k J a r o s l a v, E f f e n b e r g e r M i l o š. Praha, SNTL, 1955, 268 str., il., 21 Kčs) (чеш.)

24718 К. **Общая химия. С е к е р е ш** (Altalnos kémia. S z e k e r e s L á s z l ó. Budapest, Mezogazd. Kiadó, 1955, 520 l., 72 Ft) (венг.)

24719 К. **Основы промышленной химии. Ч. I. Общая, неорганическая и органическая химия, минералогия и петрография. А н д р л и к, П е т р у** (Základy priemyselnej chémie 1. diel. Chémia všeobecna, anorganická, organická, mineralógia a petrografia. A n d r l í k K a r e l, P e t r ů F r a n t i š e k. Bratislava, Štátne nakl. techn. lit., 1954, 425, [1] str., il., 28.90 Kčs.) (словац.)

24720 К. **Лабораторный практикум по химии. Пособие для высших химико-технологических учебных заведений. А н д р л и к** (Cvičenia v chemickom laboratóriu. Pomocná kniha pre vyš. priem. školy chemické. A n d r l í k K a r e l. Bratislava, SPN, 1953, 548, [19] str., il. 24.30 Kčs) (словац.)

24721 К. **Химия. Для II класса. Л и ф е р м а н** (Chimie. Classe de 2. L i f e r m a n n S a m u e l dit J e a n. Paris, Lib. Istra, 1954, 251 p., ill., 450 fr.) (франц.)

24722 К. **Химия для 9-го года общеобразовательной школы. С о т о р н и к, В у р м, П а у к** (Chémia

pre 9. roč. všeob.-vzdeláv. škôl. Sotorník Vladimír, Vurm Vladimír, Pauk František. Prekl. Bratislava, SPN, 1954, 202, [42] str., 6.70 Kčs) (словац.)

24723 К. Химия для 10-го года общеобразовательной школы. Бухар, Шорм (Chémia pre 10. roč. všeob.-vzdeláv. škôl. Buchar Eugen, Šorm František. Prekl. Bratislava, SPN, 1954, 155, [30] str., il., 6 Kčs) (словац.)

24724 К. Химия для 11-го года общеобразовательной школы. Петру, Гайек (Chémia pre jedenásty roč. všeob.-vzdelav. škôl. Petrů František, Hájek Bohumil. Prekl. Bratislava, SPN, 1954, 149, [25] str., il., 5.90 Kčs) (словац.)

24725 К. Химия. Учебник для 1-го года медицинской школы. Бартунек, Питль (Chemie. Učební texty pro 1. roc. zdravot. škol Bartůněk Bedřích. Pittl Otakar. Praha, SPN, 1954, 197, [2] str., il., 7.90 Kčs) (чеш.)

24726 К. Лабораторные работы по химии для 1-го и 2-го года сельскохозяйственной технической школы. Бродил (Laboratórne chemické cvičenia pre 1. a 2. roc. pôdohosp. techn. škôl. Brodil J. Z čes. Bratislava, SNP, 1954, 349, [4] str., il., 22.90 Kčs) (словац.)

24727 К. Технология для 3-го года обучения сельскохозяйственных школ. Марушка, Плетка, Помезный, Шипек, Томишек (Technológia pre 3. roč. hosp. škôl. Maruška Jozef, Pletka Jozef, Pomezný Jozef, Šipek Ladislav, Tomíšek Miroslav. Bratislava, SPN, 1954, 300, [4] str., 16.60 Kčs) (словац.)

См. **также**: Общие вопр. 24728, 25471. Вопр. метрологии 24731. Вопр. классиф., номенкл., обознач. 25455, 25456, 25475, 25476. Стандартизация 26875, 27084, 27160. Орг-ция лабор. 26054. История 26334, 26335, 26443, 26511, 26805, 27488, 27493. Персоналии 26079, 26334. Институты 25470, 27339, 27713, 27873. Ассоциации 26443. Конференции 25898, 26005, 26135, 26534, 26535, 26538, 26588, 27066, 27067, 27755; 8388Бх, 8796Бх. Уч. прибор 26146. Уч. лит-ра: по хим. дисц. 24922, 25418, 25539, 25929, 25931, 25932; 8464Бх, 9308Бх, 9310Бх; по технол. дисц. 26153, 26276, 27963—27965. Документация 25924

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

24728. Эксперименты со многими факторами. Браунли К. А. (Experiments with many factors. Brownlee K. A.), Chem. Engng Progr., 1953, **49**, № 11, 617—621 (англ.)

При эксперим. исследовании зависимости некоторой величины от нескольких переменных возможно взаимодействие факторов, т. е. отдельные воздействия двух факторов не аддитивны. В этом случае производится усреднение всех данных. Для облегчения можно при усреднении пользоваться лишь частью данных (Finney D. J., Ann. Engen., 1945, **12**, 291). Метод иллюстрируется примером функции 4 переменных для случаев, когда переменные принимают 2 или 3 значения. С. Ш.

24729. Определение молекулярного веса физическими методами. II. Больсингер (Molekulargewichtsbestimmungen mit physikalischen Methoden. II. Bolsinger Otto), Chem. Labor. und Betrieb, 1955, **6**, № 7, 399—405 (нем.)

Обзор. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 12025. А. Н.

24730. Основы квантовой механики. Часть 2. Сюй Гуан-сянь（量子力學基礎（下）.徐光憲）, 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1955, № 5, 272—280 (кит.)

Популярная статья. Часть 1 см. РЖХим, 1956, 12022. В. Ш.

24731. Новости метрологии. Штулла-Гёц (Mètrologische Neuigkeiten. Stulla-Götz Josef), Z. Österr. Ingr- und Archit.-Vereines, 1955, **100**, № 19-20, 209—214 (нем.)

Начало см. РЖХим, 1956, 12026.

24732. Реологические функции распределения. II. Принципиальные стороны проблемы релаксационных спектров. Гросс (Prinzipielles zum Problem der Relaxationsspektren. Rheologische Verteilungsfunktionen. II. Gross B.), Kolloid-Z., 1953, **134**, № 2/3, (1954), 65—76 (нем.)

Критич. обзор теории релаксационных спектров. Дискуссия по докладу. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 42285. О. П.

24733 К. Введение в реологию. Вандор (Bevezetés a rheológiába. Vándor József, Budapest, 1954, 282 l., 51 Ft). (венг.)

АТОМНОЕ ЯДРО

24734. Спины нечетно-нечетного ядра в модели, основанной на (j, j)-взаимодействии. I, II. Хитчкок (Spins of oddodd nuclei in the j—j coupling, model: I, II. Hitchcock A.), Philos. Mag., 1954, **45**, № 363, 379—393 (англ.)

Сообщение I. В работе делается попытка обосновать эмпирич. правила для спинов нечетно-нечетного ядра (Nordheim L. W., Rev. Mod. Phys., 1951, **23**, 322). Рассматриваются ядра с $A<60$ двух классов I и II. В класс I входят ядра, имеющие один нуклон или дырку в протонной и нейтронной оболочках; протоны и нейтроны в одной оболочке. Для II лишний нуклон находится в $S_{1/2}$-оболочке; один нуклон или одна дырка находятся в другой нуклонной оболочке. Для I правила выполняются в случае сил бесконечного радиуса, описываемых потенциалами Майорана, Вигнера, Гайзенберга и Братлета с преобладанием майорановских и вигнеровских сил. Для случая II доказательство проводится для ядерного потенциала в общем виде. Для сил конечного радиуса доказательства в общем виде для случая I не существует.

Сообщение II. Спины нечетно-нечетных ядер вычислялись при помощи модели, основанной на (j, j)-взаимодействии. Рассмотрение проведено для легких и средних ядер. Результаты хорошо согласуются с экспериментом. Из рассмотрения видно, что не существует простых систематич. правил для спинов, кроме рассмотренных в сообщении I. Г. С.

24735. Изучение промежуточной связи. II. Радиационные переходы в легких ядрах. Лейн, Радикати (Studies in intermediate coupling — II: Radiative transitions in light nuclei. Lane A. M., Radicati L. A.), Proc. Phys. Soc., 1954, **A67**, № 2, 167—180 (англ.).

Используя модель одиночных частиц, авторы рассчитали величину матричных элементов переходов низшей мультипольности ($E1$, $M1$ и $E2$) в легких ядрах (от Li до O) в предположении LS- либо jj-связи. Ни одно из этих предположений не дает согласия рассчитанных значений матричных элементов с оцененными из эксперим. данных; последние имеют промежуточные значения. Этот факт, по мнению авторов, указывает на то, что в ядре осуществляется не чистая LS- или jj-связь между нуклонами, а промежуточная. Детальное рассмотрение $E1$ и $M1$ переходов в ядре N^{13} также подтверждает это предположение. Предыдущее сообщение см. РЖФиз, 1954, 7111. В. С.

24736. Кулоновские энергии легких ядер. Пизли (Coulomb energies of light nuclei. Peaslee D. C.), Phys. Rev., 1954, **95**, № 3, 717—723 (англ.)

Выводится приближенное выражение для электростатич. энергии ядра E_c. Волновая функция протонов в ядре записывается в антисимметризованном виде. С помощью этой волновой функции вычисляется среднее значение оператора кулоновской энергии протонов. Для E_c получается ф-ла, отличающаяся от классич. наличием обменного члена. Показано, что разность кулоновских энергий двух ядер с Z и $Z' = Z - 1$ при условии, что $p(x)Z$ в обоих ядрах одно и то же, равна: $\Delta E_c = a(Z' + ^1/_2)A^{-1/3} + b$. Эксперим. данные, полученные в основном из анализа верхних границ β-спектров ядер с $A = 4n + 1$, $4n + 2$, $4n + 3$, хорошо согласуются с такой зависимостью ΔE_c от Z' и A и приводят для $1 < ZA^{-1/3} \leqslant 6$ к следующим величинам (с точностью 150 *кэв*): $a = 1{,}46$ *Мэв*, $b = -1{,}11$ *Мэв*, $\sigma = 0{,}15$ *Мэв*. (Менее точные данные для ядер с $A = 4n$ согласуются с этими результатами). В согласии с последними исследованиями по μ-мезоатомам для прямоугольного распределения $\rho(x)$ автор получает отсюда электрич. радиус ядра $R = 1{,}18 \cdot A^{1/3} 10^{-13}$ *см*. Используя полученные данные по разностям кулоновских энергий изобарных ядер, автор строит график для зависимости от A разности энергий между первыми уровнями с изотопич. спинами $T = 1$ и $T = 0$ (Δ_{10}) для ядер с четными массовыми числами. На основании изучения графиков автор приходит к выводу, что в легких ядрах тип связи больше напоминает LS-связь, чем jj-связь. А. Б.

24737. Силы между двумя нуклонами и ядерное насыщение. I. Центральные силы. Брюкнер, Левинсон, Махмуд (Two-body forces and nuclear saturation. I. Central forces. Brueckner K. A., Levinson C. A., Mahmoud H. M.), Phys. Rev., 1954, **95**, № 1, 217—228 (англ.)

Рассматривается вопрос о ядерном насыщении для случая немонотонных (быстро меняющихся) потенциалов между двумя нуклонами, получающихся в псевдоскалярной мезонной теории (РЖФиз, 1955, 10887). Применение к рассматриваемому типу потенциалов обычных вариационных методов, использующих волновые функции независимых частиц, оказывается невозможным. Использование более общих функций с корреляцией между частицами также затруднительно, так как для высоких плотностей становятся существенными непрямые корреляции, включающие более чем две частицы. Развивается новый приближенный метод, позволяющий сравнительно непосредственно оценивать значение энергий нуклонов, движущихся в ядерной среде (этот метод устанавливает связь проблемы насыщения с характеристиками потенциалов рассеяния при малых энергиях.) Для этого проводится разложение движения нуклонов в ядерной среде на когерентную (или одночастичную) и некогерентную (или коррелированную) части. Оказывается, что в пределе большого числа частиц достаточно рассматривать только когерентную часть; некогерентная часть может быть учтена как возмущение — авторы ею пренебрегают. Вычисленная полная энергия ядра достигает минимума при радиусе $R = 1{,}15 \cdot 10^{-13}\ A^{1/3}$ *см*; при этом на один нуклон приходится в среднем $E \sim 12$ *Мэв*. Метод также применяется к потенциалам типа Леви (Lèvy M. M., Phys. Rev., 1952, **88**, 725), где, как показано, насыщение может быть обусловлено трехнуклонными силами (нелинейные члены, псевдоскалярного потенциала) с константой связи $g^2/4\pi \sim 3$, и, наконец, к определению взаимодействия медленных нейтронов с ядрами. В. А.

24738. Оптическая модель ядра с диффузной границей для рассеяния нуклонов на ядре. Вудс, Саксон (Diffuse surface optical model for nucleon-nuclei scattering. Woods Roger D., Saxon David S.), Phys. Rev., 1954, **95**, № 2, 577—578 (англ.)

Рассматривается рассеяние протонов с E 20 *Мэв* на тяжелых и средних ядрах. Предполагается, что взаимодействие нуклона с ядром описывается бесспиновым сферически-симметричным комплексным потенциалом $V(r) = (V + iW)[1 - e^{(r-r_0)/a}]^{-1}$. Здесь r_0 определяет размер ядра, a — размытость границы. Предполагалось, что электрич. заряд равномерно распределен внутри сферы радиуса r_1 (не равного в общем случае r_0). Расчет показывает, что учет размытости границы ядра приводит к существенному изменению сечения ядра при больших углах рассеяния. При V 38 *Мэв*, W 9 *Мэв*, $r_0 = 8{,}24 \cdot 10^{-13}$ *см*, $a = 0{,}49 \cdot 10^{-13}$ *см* полученное дифференциальное сечение рассеяния оказывается близким к эксперим. значениям сечения рассеяния протонов на Pt. Сечение оказывается не чувствительным к величине r_1. Приведены графики вычисленного сечения рассеяния протонов с 18 *Мэв* на Ni при V 40 *Мэв*, W 10 *Мэв*, $r_0 = 5{,}3 \cdot 10^{-13}$ *см*, $a = 0{,}35 \cdot 10^{-13}$ *см*. Отмечается, что согласие с опытом здесь хуже, чем в случае Pt. Г. П.

24739. Спектроскопическое изотопическое смещение и деформации ядра. Бодмер (Spectroscopic isotope shift and nuclear deformations. Bodmer A. R.), Proc. Phys. Soc., 1954, **A67**, № 7, 622—631 (англ.)

Большое изотопич. смещение, наблюдаемое у некоторых ядер, в частности у Sm^{150} — Sm^{152} и Eu^{151} — Eu^{153}, объясняется сильным изменением формы ядра. Изотопич. смещение рассматривается как следствие двух эффектов — изменения объема ядра и изменения формы $\delta(\Delta E) = \delta(\Delta E)_v + \delta(\Delta E)_\varepsilon$, где ΔE — сдвиг уровня одного ядра, $\delta(\Delta E)$ — разность для двух изотопов. Вычисления производятся по обычной теории возмущений. Используя значения $r_0 = 1{,}4 \cdot 10^{-13} A^{1/3}$ и $\delta r / r_0 = {}^2/_3 A$ и введя для связи с эксперим. значениями проекционные множители γ_1 и γ_2, выражающиеся через спин ядра $\gamma = (I+1)(2I+3)/I(2I-1)$, автор получает для отношения обоих эффектов ф-лу: $D_\varepsilon = \delta(\Delta E)_\varepsilon / \delta(\Delta E)_v = {}^{25}/_{72}[(\gamma_2^2 Q_2^2 - \gamma_1^2 Q_1^2)/Z^2 r_0^4] r_0 / \delta r_0 = 1{,}35 \cdot 10^3 Z^{-2} A^{-1/3} (\gamma_2^2 Q_2^2 - \gamma_1^2 Q_1^2)$, где Q_1 и Q_2 — квадрупольные моменты (спектроскопич.) изотопов. Сравнение с опытом показывает, что в случае указанных изотопов Sm и Eu практически все изотопич. смещение связано с деформацией ядра. Автор обращает внимание, что и в случае других ядер величина деформационного изотопич. смещения $\delta(\Delta E)_\varepsilon$ может быть большой и компенсировать смещение $\delta(\Delta E)_v$. Отмечается, что этот же эффект объясняет, повидимому, нерегулярность изотопич. смещения между четно-четными и четно-нечетными ядрами, так как деформация у этих ядер различна. Я. С.

24740. Краткие речи на заседании, посвященном открытию конференции по роли электронной оболочки в радиоактивных явлениях. Жолио-Кюри, де-Бройль (Allocution à la séance d'ouverture du colloque sur le rôle du cortège électronique dans les phénomènes radioactifs. Joliot-Curie Irène, de Broglie Louis), J. phys. et radium, 1955, **16**, № 7, 499—502 (франц.)

Вступительные замечания при открытии конференции и краткий обзор работ Центра теоретич. химии (Франция) за последние годы (де-Бройль). И. Л.

24741. Ядерные матричные элементы в теории β-распада. Розе, Осборн (Nuclear matrix elements in beta decay. Rose M. E., Osborn R. K.), Phys. Rev., 1954, **93**, № 6, 1326—1336 (англ.)

Вычислены матричные элементы β-распада для одно- и двухнуклонной конфигурации в случае *jj*-связи. Пока не вводится определенных предположений о ядерных силах, матричные элементы выражаются через радиальные интегралы, относительно которых нельзя сделать никаких колич. утверждений. Указано, что в ряде случаев радиальные интегралы двух интерферирующих типов взаимодействия идентичны, так что спектр получается без дополнительных предположений. Сравнение с опытной кривой позволяет установить правильность модели связи. В большинстве случаев радиальные интегралы зависят от свойств ядерных сил. Автор использует метод тензорных операторов в представлении, в котором фигурируют только четные операторы. Для удобства все тензоры записаны в сферич. форме. Приведенные матричные элементы всех входящих в теорию операторов выражаются через радиальные интегралы и коэфф., зависящие от угловых квантовых чисел. Показано, что матричные элементы для двухнуклонной конфигурации представляют собой линейную комбинацию приведенных матричных элементов одной частицы. Отмечается, что аналогичное утверждение верно и для большего числа нуклонов. Ю. Ч.

24742. γ-Лучи от C^{12}, бомбардируемого нейтронами 14 *Мэв*. Баттат, Грейвс (Gamma rays from 14-Mev neutron bombardment of C^{12}. Battat M. E., Graves E. R.), Phys. Rev., 1955, **97**, № 5, 1266—1267 (англ.)

Спектр γ-лучей, возникающих при облучении C^{12} нейтронами с E 14 *Мэв*, исследовался при помощи люминесцентного спектрометра пар с тремя кристаллами NaJ (Tl). При 1,5 *Мэв* $< E_\gamma <$ 5,5 *Мэв* в спектре γ-квантов обнаружена единственная линия с E 4,4 *Мэв*. Сечение образования γ-квантов с E 4,4 *Мэв* найдено равным 245 ± 3,5 *мбарн*. Р. Ф.

24743. Энергетические уровни Ne^{21}. Гирке (Energieniveaus von Ne^{21}. Gierke Gerhart v.), Z. Naturforsch., 1954, **9a**, № 2, 164—166 (нем.)

Спектр α-частиц из р-ции $Ne^{20}(n, \alpha)O^{17*}$ изучен при помощи ионизационной камеры, наполненной Ne. Влияние стенок устранено окружением измерительной аппаратуры двумя другими камерами, включенными на антисовпадения (РЖФиз, 1955, 6287). Обнаружено большое кол-во (свыше 25) уровней промежуточного ядра Ne^{21} в области энергий возбуждения ядра от 8 до 13,5 *Мэв*. Автор отмечает, что при достигнутой им разрешающей способности не замечено увеличения плотности уровней ядра Ne^{21} с возрастанием энергии возбуждения. К. Г.

24744. Рассеяние протонов 96 *Мэв* на легких ядрах. Страук, Тайтус (Scattering of 96-Mev protons from light nuclei. Strauch K., Titus W. F.), Phys. Rev., 1954, **95**, № 3, 854—855 (англ.)

Изучалось рассеяние протонов 96 *Мэв* на легких ядрах. Измерения производились на внешнем протонном пучке. Рассеянные протоны регистрировались телескопом из семи сцинтилляционных счетчиков. Энергетич. спектр рассеянных протонов определялся путем измерения их пробегов в фильтрах, расположенных между счетчиками телескопа. Авторы приводят энергетич. спектр протонов, рассеянных на угол 40° на ядрах C и S. В энергетич. спектре протонов, рассеянных на ядрах C, наблюдаются отчетливо выраженный максимум, обусловленный упругим рассеянием протонов, и максимумы, обусловленные неупругим рассеянием с возбуждением ядер C на уровни с E 4,43 и 9,61 *Мэв*. Кроме того, при E 61 *Мэв* имеется максимум, отвечающий энергии возбуждения ядер C, равной 20,0 ± 1 *Мэв*, который может соответствовать нескольким уровням ядра C^{12}. В энергетич. спектре протонов, рассеянных на ядрах S, кроме максимума, обусловленного упругим рассеянием, имеется также широкий максимум, отвечающий возбуждению нескольких (или всех) низших уровней ядер S^{32}. Я. М.

24745. О распаде Zn^{62}, Cu^{62} и Co^{62}. Нюсбаум, Вапстра, Лисхаут, Нейг, Орнстейн (On the decay of Zn^{62}, Cu^{62} и Co^{62}. Nussbaum R. H., Wapstra A. H., Lieshout R. van, Nijgh G. J., Ornstein L. Th. M.), Physica, 1954, **20**, № 8, 571—572 (англ.)

Приводятся предварительные результаты исследований, предпринятых с целью проверки схем распада Zn^{62}, Cu^{62} и Co^{62}. На основании полученных результатов авторы пришли к следующим выводам. 1. Разность масс $Cu^{62} - Ni^{62}$ равна 3,93 ± 0,01 *Мэв*. С учетом порога р-ции $Cu^{63}(\gamma,n)Cu^{62}$, равного 10,61 ± ± 0,05 *Мэв* для разности масс-дефектов Cu^{63} и Ni^{63}, получается значение $(1{,}815 \pm 0{,}054)\cdot 10^{-3}$ ат. ед. массы в противоречии с масс-спектрометрич. данными ($(2{,}45 \pm 0{,}09)\cdot 10^{-3}$ ат. ед. массы). Этот результат не согласуется с представлением об особой стабильности 34 нейтронов. 2. Величина относительной интенсивности γ-излучения 1,17 *Мэв* позволяет заключить, что оно соответствует переходу с первого возбужденного уровня в Ni^{62}. 3. Из разрешенного характера позитронных распадов Zn^{62} и Cu^{62} и мультипольности γ-перехода 41 *кэв* следует, что спины основного и первого возбужденного состояний в Cu^{62} могут иметь значения 0 или 1 при положительной четности. П. Ш.

24746. Изучение захвата орбитальных электронов ядрами. Применение к Kr^{79}. Радваньи (Contribution a l'étude de la capture d'électrons orbitaux par les noyaux. Application a ^{79}Kr. Radvanyi Pierre), Ann. Phys., 1955, **10**, juill.-août, 584—642 (франц.)

Подробный обзор исследований при помощи камеры Вильсона *K*- и *L*-захвата в Kr^{79}. Библ. 154 назв. А. М.

24747. О схеме распада Rh^{105}. Леви, Папино (A propos de la désintégration de ^{105}Rh. Lévi Christiane, Papineau Lily), C. r. Acad. sci., 1954, **238**, № 13, 1407—1409 (франц.)

По данным, опубликованным ранее, Rh^{105} распадается двумя путями: 1) β-переход с $E_{\text{макс}}$ 571 *кэв* в основное состояние Pd^{105} (95%), 2) β-переход с $E_{\text{макс}}$ 250 *кэв* на возбужденный уровень Pd^{105} (5%) и с последующим испусканием γ-кванта с $E \sim 300$ *кэв*. Ввиду разногласий относительно существования γ-линий 300 *кэв* авторы предприняли проверку схемы распада Rh^{105}. Излучение Rh^{105} исследовалось с помощью сцинтилляционного γ-спектрометра NaJ (Tl). Найдены совпадения между γ-квантами 320 ± 20 *кэв* и β-частицами с $E_{\text{макс}}$ 210 ± 15 *кэв*. Переход на возбужденный уровень Pd^{105} происходит в 4% случаев; переход в основное состояние — в 96% случаев. Оба β-перехода имеют $\lg(ft) \sim 5{,}5$ и являются разрешенными. Уровень с 320 *кэв* имеет ту же четность, что и основное состояние.

Верхний предел величины коэфф. конверсии на K-оболочке составляет $\sim 0{,}05$. Поэтому γ-переход не может быть переходом типа $E3$ или $M3$. Переход $M2$ исключается вследствие сохранения четности. Возможными являются переходы $E2$ и $M1$ либо их смесь. Б. Г.

24748. **Экспериментальное исследование двойного β-распада Cd^{116}. Детеф, Мош** (Etude expérimentale de la radioactivité β double du cadmium 116. Detoeuf Jean-Francois, Moch Raymond), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 4, 393—395 (франц.)

Препарат Cd^{116} (80 *мг*) помещался между кристаллами двух сцинтилляционных счетчиков, включенных на совпадения. Установка окружалась свинцом толщиной 100 *мм* (для защиты от фона) и системой Г.—М.-счетчиков, включенных на антисовпадения с фотоумножителями. Проводился отбор регистрируемых импульсов по сумме энергий. В интервале 2 *Мэв* $\leqslant E \leqslant$ 3,5 *Мэв* число отсчетов установки составляло ~ 1 имп/час (в случае двойного β-перехода $Cd^{116} \rightarrow Sn^{116}$ сумма кинетич. энергий электронов равна 2,77 *Мэв*). Примерно такая же скорость счета была при помещении вместо Cd^{116} образца Cd^{114}, считаемого стабильным. Отсюда авторы заключают, что $T_{1/2}$ двойного β-распада $Cd^{116} \geqslant 0{,}6 \cdot 10^{17}$ лет. Б. Г.

24749. **Угловая корреляция конверсионных электронов Cd^{111*}. Гимми, Гер, Шеррер** (Die Winkelkorrelation der Konversionselektronen von Cd^{111*}. Gimmi Fritz, Heer Ernst, Scherrer Paul), Z. Phys., 1954, **138**, № 3/4, 394—403 (нем.)

Измерена угловая корреляция конверсионных электронов. Измерения с препаратами, возмущающими угловую корреляцию, показали, что факторы ослабления для $\gamma\gamma$- и γe^--корреляций одинаковы. Результаты работы подтверждают теорию корреляции конверсионных электронов и схему распада In^{111}. П. Ш.

24750. **γ-Излучение $Eu^{152,154}$. Джелепов Б. С., Жуковский Н. Н., Недовесов В. Г.,** Изв. АН СССР, сер. физ., 1955, **19**, № 3, 296—299

При помощи γ-спектрометра с улучшенной фокусировкой, использующего электроны отдачи (элотрона), исследовано γ-излучение смеси изотопов Eu^{152} и E^{154}, имеющих $T_{1/2}$ 13 и 16 лет соответственно. Энергии наблюденных авторами γ-лучей Eu^{152} и Eu^{154} оказались равными 341, 427, 593, 717, 779, 871, 958, 1106, 1281 и 1409 *кэв*, в хорошем согласии с результатами ряда других работ. Наиболее достоверные значения относительных интенсивностей этих γ-линий, измеренные, повидимому, впервые, оказались равными 0,86; 0,14; 0,10; 0,21; 0,60; 0,34; 0,93; 1.19; 0,43 и 1,00 соответственно. Ш. З.

24751. **Исследование излучения Tb^{160} методом совпадений. Степаненко И. П., Шавталов Л. Я.,** Изв. АН СССР, сер. физ., 1955, **19**, № 3, 318—323

Исследовалось излучение Tb^{160} при помощи β-спектрометра и люминесцентного γ-спектрометра с кристаллом NaJ(Tl), включенных на совпадения. В результате измерения $\beta\gamma$-совпадений было установлено, что жесткие γ-лучи Tb^{160} (E_γ 960 и 870 *кэв*) коррелируют примерно поровну с обеими компонентами β-спектра ($E_{гр}$ 520 и 860 *кэв*). γ-Лучи с энергией 300 *кэв* в большей степени коррелируют с мягким β-спектром ($E_{гр}$ 550 *кэв*), чем с жестким. В результате измерения совпадений между конверсионными электронами и γ-лучами было установлено, что существуют корреляции γ-лучей 85 *кэв* с жесткими γ-лучами (870 и 960 *кэв*). Ш. Л.

24752. **О спине основного состояния гафния-177. Хартман, Видлинг** (A note on the ground state spin of ^{177}hafnium. Hartmann B., Wiedling T.), Philos. Mag., 1955, **46**, № 381, 1139—1141 (англ.)

Проведено новое исследование угловой γ—γ корреляции Hf^{177}. Измерения проделаны на двух сильных γ-линиях известной схемы распада, включающей Hf^{177}. Измерения проводились на различных хим. соединениях: Lu_2O_3 и $Lu(NO_3)_3$ в порошкообразном состоянии, $Lu(NO_3)_3$ в водн. р-ре и $Lu(NO_3)_3$ в водн. р-ре, смешанным с глицерином. Наблюдалась сильная анизотропия для $Lu(NO_3)_3$ в водн. р-ре, менее резко выраженная анизотропия наблюдалась в порошкообразном $Lu(NO_3)_3$ и $Lu(NO_3)_3$ в водн. р-ре, смешанным с глицерином. Авторы отмечают, что на полученном экспери. материале невозможно сделать определенного заключения о величине спина основного состояния ядра Hf^{177}. Н. Я.

24753. **Измерения угловой корреляции [γ-излучения] Ta^{181}. Гер, Рюэчч, Гимми, Кюндиг** (Richtungskorrelationsmessungen an Ta^{181}. Heer E., Rüetschi R., Gimmi F., Kündig W.), Helv. phys. acta, 1955, **28**, № 4, 336—337 (нем.)

Измерялась угловая корреляция каскадного γ-излучения Ta^{181} с E 132—480 *кэв*. Для жидкого источника (HfF_4, растворенный в HF) найдены следующие значения коэфф. корреляции: $A_2' = -0{,}276 \pm 0{,}005$; $A_4' = -0{,}070 \pm 0{,}007$ Показано, что $A_2 = -0{,}281 \pm 0{,}010$ и $A_4 = -0{,}0710 \pm 0{,}0004$. Если предположить, что квантовые характеристики переходов $^1/_2\,(E2)\,^5/_2\,(E2, M1)\,^7/_2$, то для смеси дипольного и квадрупольного излучений перехода 480 *кэв* получается значение $\delta^2 = 43{,}5$. Это противоречит данным о составе этого излучения, полученным на основании измерения коэфф. внутренней конверсии. Полагая $I = {}^5/_2$ и используя приведенное значение G_2 для магнитного момента ядра, возбужденного до 480 *кэв*, получено значение $\mu = 3{,}1\mu_{яд}$. М. Ш.

24754. **Ионизация L-оболочки протонами с энергией 1,5—4,25 *Мэв*. Бернстейн, Льюис** (L-shell ionization by protons of 1,5- to 4,25-Mev energy. Bernstein E. M., Lewis H. W.), Phys. Rev., 1954, **95**, № 1, 83—86 (англ.)

С помощью сцинтилляционных счетчиков с кристаллами NaJ(Tl) изучалось характеристич. рентгеновское излучение, соответствующее возбуждению L-оболочки Ta, Au Pb и U при торможении протонов с E 1,5—4,25 *Мэв*. Получены абс. значения сечений образования характеристич. L-излучения. Абс. значения сечений ионизации L-оболочек получаются после введения поправок на оже-переходы. Сечения образования характеристич. излучения лежат в пределах 24—198 *барн* для Ta, 11,6—126 *барн* для Au, 9,1—115 *барн* для Pb и 3,4—56 *барн* для U; сечения ионизации равны соответственно 84—705 *барн* для Ta, 32—345 *барн* для Au, 23—288 *барн* для Pb и 7,6—123 *барн* для U. В. Х.

24755. **Испускания оже-электронов с L-оболочки при распаде Au^{199}. Хейнс, Эйкор** (Une étude des électrons auger du niveau L-émis dans la désintégration de ^{199}Au. Haynes S. K., Achor W. T.), J. phys. et raduim, 1955, **16**, № 7, 635—637 (франц., рез. англ.)

24756. **О длиннопробежных частицах, испускаемых Po, Th и U. Адер** (Sur les particules de grand parcours émises par le polonium, le thorium et l'uranium. Ader Marie), C. r. Acad. sci., 1954, **238** № 11, 1215—1216 (франц.)

Радиоактивный препарат помещался перед фотопластинкой Илфорд-С2. Между источником и пластинкой располагался фильтр, задерживающий все α-частицы нормального α-спектра источника. Найдено, что Po,

Th и U испускают α-частицы с пробегом до 180 μ эмульсии. Б. Г.

24757. **Ионизирующие частицы, испускаемые активным осадком Ac, зарегистрированные в фотографической эмульсии.** А д е р (Particules ionisantes issues du dépôt actif de l'actinium et enregistrées par des émulsions photographiques. A d e r M a r i e, m-lle), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 22 2138—2140 (франц.)

В ядерной фотоэмульсии Илфорд-С2, помещаемой в воздухе на различных расстояниях от активного осадка Ac, регистрировались α-частицы и определялся их пробег в воздухе. Э. Т.

24758. **Исследование некоторых случаев угловой корреляции. Гринберг А. П., Лемберг, И. Х.,** Изв. АН СССР, сер. физ., 1955, **19**, № 3, 300—307

При помощи β-спектрометра и люминесцентного γ-спектрометра, включенных на совпадения, измерены угловая корреляция (УК) типа β — γ для парц. спектра (β_5) с $E_{гр}$ 23 *Мэв* в переходе $Sb^{124} \rightarrow Te^{124}$ и УК типа γ — γ для γ-излучения γ_1 и γ_2 ThD с *E* 0,58 и 2,62 *Мэв*. Измерения проделаны для углов 90°, 120°, 150° и 180°. Вид функции УК отвергает предположение о том, что спектр β_5 относится к переходу α-типа первого запрещения. Теоретич. кривая для угловой корреляции типа β — γ хотя и близка к опытной, но находится вне пределов ошибок опыта. Результаты измерения УК типа γ — γ дают основания предположить, что спины уровней ThD имеют значения 4, 2, 0, а переходы между ними — типа *E*2. При радиоактивном распаде ThC — ThC′ возможно каскадное испускание γ-квантов. Наличие такого каскада, а также трехступенчатого каскада $\gamma_6 - \gamma_1 - \gamma_2$ при распаде ThC″ ($E\gamma_6$ 0,51 *Мэв*) может сильно повлиять на интерпретацию функции УК, наблюденной на опыте. Исследовался также каскадный переход γ-квантов в Nb^{95}, получающемся при β-распаде $Zr^{95} \rightarrow Nb^{95}$. Показано, что интенсивность каскадной ветви (если она существует) не превышает 1% от интенсивности непосредственного γ-перехода. И. Л.

24759. **β-Распад Pa^{233}. Онг Пинг Хок, Крамер** (The beta-decay of ^{233}Pa. O n g P i n g H o k, K r a m e r P.), Physica, 1955, **21**, № 8, 676—684 (англ.)

С помощью β-спектрометра (светосила 0,95%, разрешающая способность 0,6%) исследовался электронный спектр Pa^{233}. По конверсионным линиям обнаружено 14 γ-переходов. Получены данные в пользу наличия K-конверсионных электронов с *E* 360 *кэв*, соответствующих γ-переходу с уровня 475,6 *кэв*. Обнаружено три парц. β-спектра с верхними границами 568 ± 5, 257 ± 5 и 145 ± 10 *кэв* и интенсивностями 5, 58 и 37% соответственно. Измерялись также γ, e^-- и β, e^--совпадения. Полученные результаты находятся в согласии со схемой распада, предложенной ранее (РЖФиз, 1955, 373). Р. Ф.

24760. **Угловое распределение осколков деления U^{238}, U^{235}, U^{233}, Th^{232} и Th^{230} под действием протонов 22 *Мэв*. Коэн, Феррелл-Брайан, Кум, Халлингс** (Angular distribution of fission fragments from 22-Mev proton-induced fission of U^{238}, U^{235}, U^{233}, Th^{232}, and Th^{230}. C o h e n B. L., F e r r e l l - B r y a n B. L., C o o m b e D. J., H u l l i n g s M. K.). Phys. Rev., 1955, **98**, № 3, 685—687 (англ.)

Радиохимич. методом изучено угловое распределение осколков, возникающих при делении U^{233}, U^{235}, U^{238}, Th^{232} и Th^{230} под действием протонов 22 *Мэв*. Угловые распределения осколков N (θ) могут быть представлены в виде $a + b \cos^2 \theta$, где b / a заключено в пределах 0,08—0,28. Из эксперим. данных следует, что в выражении, описывающем наблюдаемое угловое распределение, отсутствует член, содержащий cos θ (коэфф. при нем. < 0,01 *a*). Угловая анизотропия осколков деления изотопов U меньшее, чем для изотопов Th. Среди изотопов урана U^{233} показывает наименьшую угловую анизотропию осколков деления. Делается попытка интерпретации полученных результатов. А. М.

24761. **Международные значения эффективных сечений делящихся изотопов для тепловых нейтронов. Перрен** (Valeurs internationales des sections efficaces des isotopes fissiles pour les neutrons thermiques. P e r r i n F r a n c i s), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 10, 669 (франц.)

По соглашению представителей США, Франции, Великобритании и СССР на Международной конференции по мирному использованию атомной энергии приняты следующие значения сечений поглощения (σ_a) и деления (σ_f) соответственно для U^{233}, U^{235} и Pu^{239} (в *барн*): σ_a 593 ± 8; 698 ± 10; 1032 ± 15; σ_f 524 ± 8; 590 ± 15; 729 ± 15. И. Л.

24762. **Калориметрическое определение средней кинетической энергии осколков деления U^{235}. Личман, Шейфер** (A calorimetric determination of the averaged kinetic energy of the fragments from U^{235} fission. L e a c h m a n R. B., S c h a f e r W. D.), Canad. J. Phys., 1955, **33**, № 7, 357—363 (англ.)

С помощью дифференциального калориметра определялась средняя теплота деления U^{235} под действием тепловых нейтронов. Число делений, соответствующих данному выделению теплоты, определялось с помощью импульсной камеры деления. Для среднего значения кинетич. энергии продуктов деления с учетом поправки на поглощение β-частиц в стенках калориметра, оказавшейся равной 3,0 ± 1 *Мэв* на деление, получено значение, равное 167,1 ± 1,6 *Мэв*, что находится в хорошем согласии с другими определениями этой величины. Описывается конструкция дифференциального калориметра. Полученные данные сравниваются с результатами других работ (Henderson, Phys. Rev., 1940, **58**, 774; РЖФиз, 1955, 8760). В. Х.

24763. **Международные значения для тепловых сечений делящихся изотопов.**, Ж. эксперим. и теор. физики, 1955, **29**, № 4, 535

На основании данных, представленных на Международной конференции по мирному использованию атомной энергии, значения сечений поглощения тепловых нейтронов, принятые в качестве международных средних значений, равны: 593 ± 8; 698 ± 10; 1032 ± 15 *барн*, а сечения деления: 524 ± 8; 590 ± 15; 729 ± 15 *барн* для изотопов U^{233}, U^{235} и Pu^{239} соответственно. И. В.

24764. **Номограмма для образующихся и распадающихся изотопов. Стен, Клансн** (Nomogram for radioisotope buildup and decay. S t e h n J. R., C l a n c y E. F), Nucleonics, 1955, **13**, № 4, 27 (англ.)

Дана номограмма для быстрого определения накопившегося или распавшегося радиоизотопа. Я. Ф.

24765. **Кривая активации хлора в реакции Cl^{35} (γ,*n*) Cl^{34*} вблизи порога, снятая с помощью 22 *Мэв* бетатрона. Базиль, Шуль, Себаун** (Courbe d'activation du chlore par la réaction $^{35}Cl(\gamma,n)$ $^{34}Cl^*$ au voisinage du seuil, à l'aide d'un bétatron de 22 Mev. B a s i l e R o b e r t, S c h u h l C l a u d e, S e b a o u n W i l f r i d), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 4, 387—389 (франц.)

На кривой активации р-ции Cl^{35} (γ, *n*) Cl^{34*} обнаружены изломы при 13,13 ± 0,07, 13,51 ± 0,07, 13,72 ± ± 0,07, 13,89 ± 0,07 и 14,10 ± 0,07 *Мэв*. Авторы определяли энергию порога 12,79 ± 0,07 *Мэв* и по ней вычислили массу Cl^{34}, оказавшуюся равной 33,984 781 ± ± 0,000133 ат. ед. массы, и $E_{максим.}$ β^+-спектра 4,57 ± 0,16 *Мэв*, которая хорошо согласуется со значением 4,50 ± 0,03 *Мэв*, полученными другими авторами. Э. Т.

24766. Изучение изобарного триплета Mg^{28} — Al^{28} — Si^{28}. Шелайн, Джонсон, Белл, Дейвис, Мак-Гауан (Study of the isobaric triplet Mg^{28} — Al^{28} — Si^{28}. Sheline Raymond K., Johnson Noah R., Bell P. R., Davis R. C., McGowan F. K.), Phys. Rev., 1954, **94**, № 6, 1642—1651 (англ.)

Ядра Mg^{28} получались в результате облучения в бетатроне или циклотроне по следующим р-циям: $Si^{30}(\gamma, 2p)Mg^{28}$ и $Mg^{26}(\alpha, 2p)Mg^{28}$. Mg^{28} β-активен $T_{1/2}$ 21,3 ± 0,2 часа, $E_{макс}$ 0,418 + 0,01 *Мэв*, $\lg ft = 4{,}30$, и переходит в Al^{28}, который находится обычно в равновесии с Mg^{28}. Показано, что дочерний продукт Al^{28} имеет $T_{1/2}$ 2,3 мин., что подтверждает отождествление исходного препарата с Mg^{28}. В γ-спектре равновесной смеси Mg^{28} — Al^{28} наблюдаются γ-лучи следующих энергий в *Мэв* (в скобках интенсивность): 1,769 ± 0,01 (0,98); 1,346 ± 0,01 (0,70); 0,949 ± 0,01 (0,29); 0,400 ± ± 0,01 (0,31); 0,0319 ± 0,001 (0,96). γ-Лучи с *E* 1,769 *Мэв* получаются в результате распада Al^{28}. Измерение методом совпадений показало, что каждый из γ-квантов 1,346, 0,949 и 0,400 *Мэв* совпадает во времени с γ-квантом 0,0319 *Мэв*, а γ-кванты с 0,949 и 0,400 *Мэв* совпадают во времени. Измерение запаздывающих совпадений между γ-квантами 1,346 и 0,0319 *Мэв* показало, что $T_{1/2}$ относительно испускания γ-кванта 0,0319 *Мэв* меньше $2 \cdot 10^{-9}$ сек., что совместно с эксперим. значением $\alpha_k = 0{,}032 \pm 0{,}066$ указывает на переход типа *M*1 при излучении γ-кванта 0,0319 *Мэв*, как это и предсказывается теорией в том случае, если Al^{28} имеет основное дуплетное состояние типа *j* — *j*. Предлагается схема переходов. Показано, что основные дублетные состояния Al^{28} и P^{32} являются истинными *j* — *j*-дублетами, тогда как возбужденное дублетное состояние Al^{28} таковым не является. Р. Ф.

24767. Угловое распределение фотонейтронов из Be. Неводничанский, Веловейская (Angular distribution of photo-neutrons from beryllium. Niewodniczański H., Wielowiejska M.), Bull. Acad. polon. sci., 1954, **2**, № 1, 25—29 (англ.)

Определено угловое распределение фотонейтронов р-ции $Be^{9}(\gamma, n)Be^{8}$. Зарегистрированы две группы протонов отдачи — с максим. пробегами 12 и 22 μ, соответствующие фотонейтронам с энергиями 0,88 и 1,35 *Мэв*. Авторами получены значения $a/b = 1{,}56 \pm 0{,}11$ для E_γ 2,62 *Мэв* и 1,26 ± 0,16 для E_γ 3,20 *Мэв*, где *a* и *b* являются коэффициентами углового распределения $a + b\sin^2\theta$, что согласуется с теоретическими кривыми, полученными в работе (Guth E., Mullin C. J., Phys. Rev., 1949, **76**, 234, 682) в предположении, что порог фотоэффекта в Be равен 1,68 *Мэв*. Полученный результат подтверждает также предположение, что в процессе испускания фотонейтронов имеется заметная вероятность распада возбужденного ^2D-уровня ядра на подуровни $D_{5/2}$ и $D_{3/2}$. И. Б.

24768. Радиоактивные атомы отдачи из реакции $C^{12}(\gamma, n)C^{11}$. Роуленд, Либби (Hot atom recoils from $C^{12}(\gamma, n)C^{11}$. Rowland Frank S., Libby W. F.), J. Chem. Phys., 1953, **21**, № 9, 1493—1494 (англ.)

При облучении простых углеродсодержащих систем тормозным излучением бетатрона Чикагского университета получались радиоактивные атомы C^{11}, образующиеся в р-ции $C^{12}(\gamma, n)C^{11}$. Эти атомы распределялись между окислами CO и CO_2 следующим образом: в образцах, облучавшихся в жидкой фазе, на долю CO приходилось 95—100% радиоактивности; в образцах, облучавшихся в твердой фазе, активность распределялась между обоими окислами примерно одинаково. Предложен механизм, объясняющий полученные результаты. И. В.

24769. Прецизионное измерение резонансов некоторых реакций (*p*, γ). Бумиллер, Штауб (Präzisionsmessung einiger *p*, γ-Resonazen. Bumiller F., Staub H. H.), Helv. phys. acta, 1955, **28**, № 4, 355—356 (нем.)

24770. Ядерные реакции на меди под действием различных частиц высоких энергий. Колман, Тьюс (Nuclear reactions of copper with various high-energy particles. Coleman G. H., Tewes H. A.), Phys. Rev., 1955, **99**, № 1, 288—289 (англ.)

Проведено радиохим. изучение р-ций «скалывания» меди нейтронами 90 *Мэв*, протонами 90 и 190 *Мэв* и дейтронами 190 *Мэв*. Получены абс. значения эффективных сечений процессов взаимодействия этих частиц с медью. Изотопы меди во всех случаях имеют максим. выход. Наблюдается одинаковое возбуждение ядер мишени протонами свыше 190 *Мэв*. Отмечено, что тип налетающей частицы не влияет на ход р-ции. В. М.

24771. Применение реакции $T^3(d, n)He^4$ для сравнения некоторых методов абсолютного измерения потока быстрых нейтронов. Интенсивность Ra-Be-источника. Ларссон (The use of the $^3T(d, n)^4He$ reaction for a comparison of some methods for the absolute measurement of a fast neutron flux. The yield of a Ra-α-Be source. Larsson Karl-Erik), Arkiv. fys., 1955, **9**, № 4, 293—333 (англ.)

Сравниваются следующие методы абсолютного измерения потока быстрых нейтронов: метод ядер отдачи, метод регистрации заряженных частиц, образующихся в ядерной р-ции совместно с нейтроном, и метод предварительного замедления быстрых нейтронов с последующим измерением плотности тепловых нейтронов. В методе ядер отдачи измерялся интегральный ток ионизационной камеры, обусловленный протонами отдачи. Камера имела стенки из политена (CH_2) и заполнялась этиленом (C_2H_4). Для регистрации α-частиц, образующихся совместно с нейтронами, применялся торцовый пропорциональный счетчик, наполненный смесью Ar (95%) и CO_2 (5%), обладающий малой эффективностью к нейтронам. Отношение нейтронных потоков, определенных с помощью ионизационной камеры и методом регистрации заряженных частиц, оказалось равным 1,03 ± 0,04. В методе предварительного замедления нейтроны, испускаемые в р-циях $T^3(d, n)He^4$ и Be (α, *n*) B, замедлялись в воде и определялся интеграл от плотности замедленных нейтронов по объему замедлителя. Измерения плотности нейтронов проводились с помощью длинного борного счетчика. Одновременно с измерениями методом предварительного замедления проводились измерения интенсивности α-частиц р-ции $T^3(d, n)He^4$. Сравнение результатов измерений двумя методами дает возможность независимого определения интенсивности Ra-Be-источника нейтронов. Таким способом получено значение выхода нейтронов Ra-Be-источника с активностью 250 *мкюри*, равное $Q = (2{,}65 \pm 0{,}06) \cdot 10^6$ *нейтрон/сек*. Обсуждаются результаты сравнения методов и проблема стандартизации источников. Л. Д.

24772. Ослабление γ-лучей. I. Прозрачность слоев свинца, железа и рассеивающей среды. II. Прозрачность различных материалов при разных геометрических условиях. Пиблс (Attenuation of gamma rays. I. Transmission values for finite slabs of lead, iron, and the compton scatterer. II. Transmission values for various materials and geometries. Peebles Glenn H.), J. Appl. Phys., 1953, 24, № 10, 1272—1287; № 12, 1437—1447 (англ.)

Сообщение I. Приведены результаты приближенных расчетов: 1) значения «фактора возрастания» для числа

и энергии потока фотонов, проходящих через слои Pb и Fe толщиной от 1 до 20 средних длин пробега и начальной E фотонов от 1 до 20; 2) то же для толщин воздуха от 1 до 6 длин пробега и E фотонов от 0,2 до 20 mc^2; 3) углового распределения первичных и рассеянных фотонов, выходящих из слоя Pb толщиной 1, 8 и 20 пробегов для начальной E 10 mc^2 и падения фотонов внутри конуса с углом раствора 37°; 4) распределения по частоте числа и энергии потока фотонов, прошедших через слои Pb, Fe и воздуха при начальной E 10 и 20 mc^2 и угле раствора конуса 37°. Расчет основан на вычислении вероятности прохождения фотонов через слой без рассеяния, одно-, двух-, трехкратного рассеяния и т. д. или (для контроля) на рассмотрении толстого слоя как совокупности тонких слоев (толщиной в один пробег). Приводится оценка погрешности расчетов.

Сообщение 11. Приводятся: 1) зависимость «фактора возрастания» от Z поглотителя для числа и энергии потока фотонов, проходящих через слои толщиной от 1 до 20 длин пробега, и от начальной энергии фотонов 1; 2,5; 5; 10 и 20 mc^2; 2) графики для точечных, линейных и плоских источников, помещенных в бесконечную однородную среду, для случаев Pb и Fe. К. А.

24773 К. **Измерение сечения поглощения и сечения радиационного захвата урана[233] для котельного спектра нейтронов.** **К у к а в а д з е Г. М., Г о л ь д и н Л. Л., А н и к и н а М. П., Э р ш л е р Б. В.** (Докл., представл. СССР на Междунар. конференцию по мирному использов. атомной энергии). М., 1955, 14 стр., илл., беспл.

24774 К. **Измерения сечений деления и полных сечений некоторых изотопов тяжелых элементов на монохроматических нейтронах, выполненные на механическом селекторе.** **А д а м ч у к Ю. В., Г е р а с и м о в В. Ф., Е ф и м о в Б. В., З е н к е в и ч В. С., М о с т о в о й В. И., П е в з н е р М. И., Ц и т о в и ч А. П., Ч е р н ы ш о в А. А.** (Докл., представл. СССР на Междунар. конференцию по мирному использованию атом. энергии). М., 1955, 22 стр., илл., беспл.

24775 К. **Теория полупрозрачного ядра с размытым краем.** **Н е м и р о в с к и й П. Э.** (Докл., представл. СССР на Междунар. конференцию по мирному использов. атомной энергии). М., 1955, 19 стр., илл., беспл.

24776 К. **Исследование запаздывающих нейтронов урана-[233] после облучения тепловыми нейтронами.** **Г и р ш ф е л ь д С. В.** (Докл., представл. СССР на Междунар. конференцию по мирному использов. атомной энергии). М., 1955, 17 стр., илл., беспл.

24777 К. **Исследование бета-распада нейтрона.** **С п и в а к П. Е., С о с н о в с к и й А. Н., П р о к о ф ь е в А. Ю., С о к о л о в В. С.** (Докл., представл. СССР на Междунар. конференцию по мирному использов. атомной энергии). М., 1955, 22 стр., илл., беспл.

24778 К. **Изучение диффузии нейтронов в бериллии, графите и воде импульсным методом.** **А н т о н о в А. В., И с а к о в А. И., М у р и н И. Д., Н е у п о к о е в Б. А., Ф р а н к И. М., Ш а п и р о Ф. Л., Ш т р а н и х И. В.** (Докл., представл. СССР на Междунар. конференцию по мирному использов. атомной энергии). М., 1955, 28 стр., илл., беспл.

24779 К. **К вопросу о методах разделения нептуния и плутония.** **Ш в е ц о в И. К., В о р о б ь е в А. М.** (Докл., представл. СССР на Междунар. конференцию по мирному использов. атом. энергии). М., 1955, стр., беспл.

См также: Радиоактивные изотопы 25055—25060, 25141—25143

АТОМ

24780. **К вопросу об обобщении статистической теории атома.** **Р а п о п о р т Л. П.**, Ж. эксперим. и теор. физики, 1955, 29, № 3, 376—377

Нерелятивистские ур-ния Гельмана (Hellmann H., Acta phys.-chim. URSS., 1936, 4, 225), дающие статистич. теорию атома для случая группировки электронов по орбитальным числам, обобщаются путем учета релятивистских и спин-орбитальных поправок. Для энергии электрона в состоянии n в шаровом слое толщиной s получается: $E_n = E_0\{1 + \lambda_k^2[\pi^2 n^2/s^2 + l(l+1)/r^2 - (e/2E_0)(k/r)(dV/dr)]\}^{1/2} - eV$, где $E_0 = m_0c^2$, $\lambda_k = \hbar/m_0c$, $k = l + 1$ для $j = l + {}^1/_2$ и $k = -l$ для $j = l - {}^1/_2$, последний член в скобках представляет спин-орбитальную энергию. Это выражение используется для вычисления полной энергии атома. Для потенциала V получается ур-ние Томаса — Ферми, отличающееся от найденного Гельманом ур-ния дополнительным членом, учитывающим спин-орбитальное взаимодействие; релятивистские поправки на кинетич. энергию пренебрегаются. В. У.

24781. **Об одном приближенном представлении функции Томаса — Ферми.** **Т и ц** (Über eine Approximation der Fermischen Verteilungsfunktion. T i e t z T.), Ann. Physik, 1955, 15, № 3—4, 186—188 (нем.)

Предложено простое аналитич. приближенное решение ур-ния Томаса—Ферми $y'' = y^{3/2}x^{-1/2}$ (1). Применяя предложение Бринкмана (РЖХим, 1954, 37321) о приближенном постоянстве величины $y^{3/2}x^{1/2}$ в интервале $(0, \infty)$, ур-ние (1) приводится к виду $y'' = (6/a^2)y^2$ (2), где $a^2/6 = y^{1/2}x^{1/2}$. Решением ур-ния (2), удовлетворяющим граничным условиям $y(0) = 1$ и $y(\infty) = 0$, является функция $y_{\mathrm{Ti}} = a^2/(x+a)^2$. Постоянная a определяется из условия нормировки радиального распределения импульса (Coulson C. A., March H. N., Proc. Phys. Soc., 1950, A63, 367). Функция y_{Ti} сравнивается с другими приближенными решениями ур-ния Томаса—Ферми, предложенными ранее (Baker E., Phys. Rev., 1930, 36, 630; Sommerfeld A., Rend. Acad. Lincei, 1932, 6, 15, 788; РЖХим, 1954, 37 321). Функция y_{Ti} является весьма хорошим решением ур-ния (1) при не слишком больших значениях x. Большим преимуществом приближенного решения y_{Ti} перед другими известными приближенными решениями ур-ния (1) является его простой вид. Т. Р.

24782. **Простой метод вычисления лембовских сдвигов в спектре водорода.** **Т о р с е н** (Eine einfache Berechnung des Lamb-shifts im Wasserstoffspektrum. T h o r s e n V.), Naturwissenschaften, 1954, 41, № 3, 58 (нем.)

Лембовский сдвиг в спектре водорода исследован при помощи гидродинамич. модели, используя теорию водяных волн. Полученные результаты находятся в удовлетворительном согласии с эксперим. значениями лембовского сдвига. Г. С.

24783. **Расчет радиусов атомов элементов по Д. И. Менделееву.** **З а е в Н. Е.**, Ж. общ. химии, 1955, 25, № 10, 1844—1859

В развитие предложенного Д. И. Менделеевым метода произведен расчет радиусов атомов по ф-ле $r = (3V/4\pi N)^{1/3}K$, где K — коэфф. заполнения; результаты сравниваются с эксперим. данными, полученными методами спектроскопии, электронографии и рентгенографии. Удовлетворительный результат (расхождение не более 0,01 A) получен для 60 элементов; менее удовлетворительный (0,01 A $<\Delta\leqslant$ 0,1 A) — для 14 элементов; $\Delta>$ 0,1 A для 10 элементов. Для 14 элементов радиусы атомов не рассчитаны из-за отсутствия исходных дан-

ных. Указывается что у Ba, V, Au, Ir, Y, Pr, Cs не точно определены радиус атома или плотность элемента; подтверждено, что плотность Ne равна 1,46, а Kr — 3,19. Рассчитаны неизвестные экспериментально плотности Gd (7,9792) и Tc (11,367) и радиус атома Sm (1,7445 A). Показано, что длины связей (половины межатомного расстояния) в одинарной и кратной связи пропорциональны корню куб. из теоретич. коэфф. упаковки шаров одинакового диаметра; на основании этого указывается, что Cl в тройной связи будет иметь радиус 0,77523 A, а F не дает тройной связи; предполагается также существование H_{64} при неизвестных пока условиях. В. У.

24784. **Классическое вычисление дифференциального поперечного сечения рассеяния на кулоновском потенциале с экспоненциальной экранировкой.** **Эверхарт, Стоун, Карбон** (Classical calculation of differential cross section for scattering from a coulomb potential with exponential screening. Everhart Edgar, Stone Gerald, Carbone R. J.), Phys. Rev., 1955, **99**, № 4, 1287—1290 (англ.)

Классическим методом вычисляется дифференциальное сечение $\sigma(\theta)$ рассеяния на потенциале $V = (Z_1 Z_2 e^2/r) \exp(-r/a)$. Такой потенциал приближенно представляет взаимодействие двух атомов с зарядами ядер Z_1 и Z_2 и с эффективными азмерами $a = a_0 / (Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2}$. Приведена таблица величин $\sigma(\theta)/b^2$, r_0/b, p/b, где r_0 — расстояние максим. сближения с центром, p — прицельное расстояние, параметр $b = Z_1 Z_2 e^2 / {}^1/_2\, mv^2$. Результаты даны для θ от $0{,}01\pi$ до π при b/a от 0 до 10. Случай $b/a = 0$ соответствует чисто резерфордовскому рассеянию. Отмечаются пределы применимости метода: $\lambda \ll a$, $\lambda \ll b$, $\theta > \theta^* = \lambda / 2\pi a$. Эти условия выполняются для столкновения атомов при энергиях от сотен *эв* до сотен *кэв*. Л. В.

24785. **Расчет вариационным методом эффективного сечения электронного возбуждения** ($1s - 2s$) **для атома водорода.** **Масси, Моисеевич** (Calculation of the 1s—2s electron excitation cross section of hydrogen by a variational method. Massey H. B. W., Moiseiwitsch B. L.), Proc. Phys. Soc., 1953, **66A**, № 4, 406—408 (англ.)

Вариационный метод Хюлтена (Hulthen L., K. Fysiogr. Sälsk. Lund. Förh, 1944, **14**, № 21), распространенный одним из авторов (Moiseiwitsch, Phys. Rev., 1951, **82**, 753) на неупругие атомные столкновения, применен для исследования возбуждения основного состояния водорода электронами. Гамильтониан системы берется в виде: $H = -(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - (2/r_1 + 2/r_2) + 2/r_{12}$, где r_1 и r_2 — расстояния электронов от ядра, а r_{12} — расстояние между электронами. Рассматривается лишь переход $1s \rightarrow 2s$, для которого результаты могут быть сравнены с другими приближенными методами. Волновая функция с учетом обмена построена в виде: $\psi(r_1 r_2) = r_2^{-1} [f_0^{\pm}(r_2)\, \psi_0(r_1) + f_1^{\pm}(r_2)\, \psi_1(r_1)] \pm r_1^{-1} \times [f_0^{\pm}(r_1)\, \psi_0(r_2) + f_1^{\pm}(r_1)\, \psi_1(r_2)]$, где ψ_0 и ψ_1 — волновые функции состояний $1s$ и $2s$; $f_0^{\pm}$ и $f_1^{\pm}$ — функции, исчезающие при $r = 0$ и имеющие асимптоты (при $r \rightarrow \infty$): $f_0^{\pm} \sim \sin kr + a^{\pm} \cos kr$, $f_1^{\pm} \sim d^{\pm} \exp(ik_1 r)$; k^2 и k_1^2 — энергии налетающего и неупруго рассеянного электронов; знаки относятся к синглетному и триплетному спиновым состояниям электронов. Пробные функции ψ_t зависят от вариационных параметров a, d и c_i ($i = 1, 2, \ldots n$), которые определяются из условий: $L_t = 0$, $\partial L_t / \partial c_i = 0$, $\partial L_t / \partial a + 2i\,(k_1/k)\, d^* (\partial L_t / \partial a) = 0$, где $L_t = \int\int_0 \psi_t^* (\hat{H} - E)\, \psi_t\, d\tau_1\, d\tau_2$ (последнее условие учитывает сохранение заряда). Для простоты детальные расчеты проведены для функций: $f_0 = \sin kr + [a + b \exp(-r)]\, [1 - \exp(-r)] \cos kr$; $f_1 = (1 - e^{-r}) \exp(ik_1 r)$. Эти функции отличаются простотой, однако они не дают возможности учесть интерференцию упруго- и неупруго-рассеянных волн, важную при малых энергиях (близких к пороговой). Сравнение с результатами расчета по Бору — Оппенгеймеру показывает, что найденное сечение рассеяния завышено при малых энергиях. Это обусловлено отчасти неучтенной интерференцией упругого и неупругого рассеяний, отчасти неточностью результатов Бора — Оппенгеймера, связанной с предположением слабого взаимодействия рассматриваемых уровней. А. З.

24786. **Поперечное сечение потери электрона для проходящих через газ атомов гелия.** **Краснер** (Electron loss cross sections for helium atoms passing through gases. Krasner Sol), Phys. Rev., 1955, **99**, № 2, 520—526 (англ.)

Измерялось суммарное сечение потери одного или двух электронов атомом He при прохождении через газы: H_2, He и воздух. Пучок атомов He получался путем перезарядки ионного пучка He^+ в спец. камере и очищался от ионов в магнитном поле. Далее пучок поступал в рабочую камеру. Ионы, образующиеся при потере электрона, также выводились из пучка магнитным полем, после чего интенсивность пучка измерялась по вторичной электронной эмиссии. Интенсивность определялась при максим. откачке рабочей камеры и при заполнении ее исследуемым газом до такого давления, при котором интенсивность пучка уменьшалась вдвое. Измерение проведено при энергиях пучка атомов He от 100 до 450 *кэв*. Во всех случаях сечение возрастает с ростом энергии: для H_2 от 5,8 до $12{,}5 \cdot 10^{-17}$ *см*^{2}, для He от 11,6 до $16{,}8 \cdot 10^{-17}$ *см*^{2} и для воздуха от 30,2 до $43{,}9 \cdot 10^{-17}$ *см*^{2}. Отмечается, что аналогичные кривые для водорода в H_2 и в воздухе показывают обратный ход. Л. В.

24787. **Замечания к опыту Релея с активным азотом.** **Стюарт, Эмеле** (Note on an experiment by Rayleigh on active nitrogen. Stewart D. T., Emeleus K. G.), Trans. Faraday Soc., 1955, **51**, № 4, 491—492 (англ.)

Обсуждаются некоторые трудности интерпретации результатов опытов Релея (Strutt, Proc. Roy. Soc., 1916, **A92**, 438) с активным азотом. Авторы получили ИК-спектр тлеющего свечения в азоте при давлении порядка 1 *мм* рт. ст., соответствующий переходам между уровнями с потенциалами возбуждения 10 и 13 *в*. Во всех случаях ИК-линии NI возбуждались в отрицательном свечении. В катодном темном пространстве они были едва заметны, быстро ослабевали при переходе от отрицательного свечения к фарадеевскому темному пространству и исчезали в положительном столбе. В катодном свечении ИК-линии более интенсивны, чем в отрицательном свечении. Образование атомов N в отрицательном свечении может происходить путем диссоциации обычного типа или по ф-ле $N_2(X'\Sigma) + e$ (быстрый) $\rightarrow N^+ + N + 2e$, где атом и ион находятся в основном или в нижних метастабильных состояниях. В последнем случае вместо иона может образоваться также атом N в высоком возбужденном состоянии. В катодных частях трубки явление обусловлено наличием атомов N, в то время как в положительном столбе вследствие незначительного кол-ва атомов N активность возникает по другой причине. О. Ю.

24788. **Об относительных интенсивностях линий Ca II в звездных системах.** **Никитин А. А.**, Докл. АН СССР, 1954, 99, № 5, 689—690

Обсуждается вопрос о составлении ур-ния стационарности для Ca II. Автор рассматривает при этом только уровни 4^2S, 3^2D (остальные вместе с непрерывным состоянием приняты за один общий уровень) и исходит из предположения, что населенность уровней 4^2S и 3^2D определяется а) ионизацией под действием радиации звезды с коэфф. дилюции W, б) рекомбинациями с последующими каскадными переходами на один из нижних уровней, в) неупругими столкновениями с электронами, переводящими атом из состояния 4^2S в 3^2D, и наоборот, г) квадрупольными переходами типа 3^2D — 4^2S. Указаны способы учета перечисленных факторов. Особо подчеркивается необходимость учета возможного самопоглощения в толстых слоях, что осуществляется автором путем введения в ур-ние стационарности множителя $\varkappa$, определяющего долю тех атомов Ca II, которые, образуясь путем рекомбинаций на верхние уровни (исключая 3^2D), каскадными переходами достигают основного уровня 4^2S. В. А.

24789. Релятивистские поправки к магнитному моменту атомов с *n*-электронами. Перл (Relativistic contributions to the magnetic moment of *n*-electron atoms. Perl William), Phys. Rev., 1953, **91**, № 4, 852—858 (англ.)

Рассмотрены поправки к магнитному моменту атомов, обусловленные членами порядка $\alpha^2\mu_0H$ в ур-нии Шредингера — Паули, полученном из ур-ния Дирака приближением, аналогичным для двух электронов. Волновая функция ур-ния Дирака для атома с n электронами представляется столбцом с компонентами: U_0 соответствует значениям 2 или 2′ спиновых переменных для всех n электронов, U_k соответствует значениям 1 или 1′ для k-спиновой переменной и 2 или 2′ — для остальных $n-1$ переменных, $U_{kl}:k$ и l — спиновые переменные имеют значения 1 или 1′, остальные $n-2$ значения 2 или 2′ и т. д. Таким образом, отношение последующей компоненты к предыдущей имеет порядок $P+eA \sim \alpha\,(1+\mu_0H\,/\,R_y)$. В полученных ур-ниях пренебрегаются компоненты 1 и 1′ по сравнению с компонентами 2 и 2′. Поправки порядка $\alpha^2\mu_0H$ аналогично поправкам α^2Ry разбиваются на 3 группы: 1) релятивистское возрастание масс (R), 2) спин-орбитальный член (S) и 3) поправка, обусловленная брейтовским взаимодействием: $B_{kl}=e^2\,/\,2r_{kl}\times\times[\alpha_k\alpha_l+r_{kl}^{-2}(\alpha_kr_{kl})(\alpha_lr_{kl})]$ $(k-l)$ пар электронов. Возрастание магнитного момента с ростом Z, как требует опыт, дает спин-орбитальное взаимодействие, энергетич. поправка которого положительна и имеет вид: $\Delta E_s=(\mu_0\,/\,2)\,\langle\psi\,|\,\Sigma_{k=1}^{n}\sigma_k\nabla_kV\times \mathrm{A}_k\,|\,\psi\rangle$. Расчеты проведены в первом приближении теории возмущения: усреднение произведено по волновой функции ψ_0, найденной при решении ур-ния без A_k. Это соответствует пренебрежению членами порядка $\alpha^4\mu_0H$ для легких ядер и $\alpha^3\mu_0H$ для тяжелых. Для g-фактора щел. металлов получено следующее выражение положительной поправки: $(\Delta g\,/\,2)_+=(5{,}33\,/\,12)\,(1-C)\,(Z-1)\,(3\,/\,n^{*2}-\!-1\,/\,n^2)\cdot10^{-5}$, где $C\sim0{,}13-0{,}15$ представляет собой некоторое усреднение по радиусу, соответствующее экранировке заряда ядра электронным остовом. Величины $(\Delta g\,/\,2)-(\Delta g\,/\,2)_{\mathrm{Na}}$ имеют значения, близкие к экспериим. (Kush P., Taub H., Phys. Rev., 1949, **75**, 1477), величина же $(\Delta g\,/\,2)_{\mathrm{K}}-(\Delta g\,/\,2)_{\mathrm{H}}$ получилась завышенной по сравнению с экспериментальной (Franken P. Koenig S., Phys. Rev., 1952, **88**, 190) почти в 4 раза. Увеличение магнитного момента щел. металлов с ростом Z, обнаруженное на опыте, частично обусловлено взаимодействием основного состояния с состояниями высоких конфигураций (Phillips M., Phys. Rev., 1952, **88**, 202). Обсуждаются поправки к возбужденным уровням ^2P. А. З.

24790. Об одном новом методе измерения времен релаксации и о спине Cr^{53}. Хальбах (Über eine neue Methode zur Messung von Relaxationszeiten und über den Spin von Cr^{53}. Halbach K.), Helv. phys. acta, 1954, **27**, № 3, 259—282 (нем.; рез. англ.)

Методом рядов в работе найдены решения ур-ний Блоха (УБ) в первом приближении для случая $H=\\=H_0+H_M\cos\omega_Mt$ и с учетом малости H_M. Эти решения обсуждаются в остальной части работы. Дисперсионный сигнал в центре резонансной кривой (РК) равен $U_{1,1}\,(0)=[(1+i\omega)/(1+\omega^2)][(h\,/\,(1+h^2/a)]$. Отсюда, обозначив через Q отношение амплитуд в центре РК при установке фазы демодулятора в 90° и 0°, следует, что при однородном H_0 имеется простой метод для определения T_2 (времени поперечной релаксации) (1) $Q=\omega$, где $\omega=\omega_M\cdot T_2$. Из решений УБ в третьем приближении в центре РК, и исходя из 6% поправки к Q из (1), устанавливается критерий малости H_M. Для малых и больших амплитуд H_1 поперечного магнитного ВЧ-поля имеем соответственно: $H_M\leqslant\sqrt{(1\,/\,\gamma T_2)^2+4\,(\omega_M\,/\,\gamma)}\,/\,3{,}5$; $H_M\leqslant H_1\,/\,2$. Отсюда видно, что насыщение амплитуды сигнала не влияет на результат. Анализируя решения УБ для случая спец. формы неоднородности H_0-поля, получаем, что при больших H_1 в центре РК $Q=\omega$ и не зависит от формы неоднородности. Приводится удобный графич. способ определения T_2. Последний применен для нахождения T_2 протонов и дал результаты, согласные с существующими. Если $1\,/\,\omega_M$ значительно отличается от T_2, то применение метода осложняется трудностью получения стабильной ω_M, которая бы удовлетворяла основному требованию $1\,/\,\omega_M\sim T_2$. Тем не менее, метод дает возможность измерять T_2 вплоть до 0,1 сек. Фундаментальные ур-ния для определения спина ядер также преобразуются с учетом эффекта модуляции (ЭМ). При этом указано, что неучет ЭМ может привести к возрастанию ошибки в определении спина, если сравниваемые ядра имеют отличные времена релаксации. Полученные ф-лы применены для расчета спина Cr^{53} и дают $I={}^3/_2$. Для измерений с помощью нового метода применяется несколько измененная установка Блоховского типа, краткое описание которой приведено в конце статьи. М. Б.

24791. Спектроскопическое исследование разделенных изотопов криптона. Расмуссен, Миддельбо (Spectroscopic investigations of separated krypton isotopes. Rasmussen Ebbe, Middelboe Victor), Kgl. danske videnskab. selskab. Mat.-fys. medd., 1955, **30**, № 13,3—22 (англ.)

Исследовались изотопич. смещение между четными изотопами криптона (Kr^{82}, Kr^{84} и Kr^{86}) и сверхтонкая структура Kr^{83} в видимой и ИК-областях спектра. Для исследования применялись разделенные изотопы. Источник света — разрядная трубка с внутренними алюминиевыми электродами. Большое внимание уделялось удалению загрязнений из разрядной трубки (нагревание, промывка гелием). Изотопы (весом от 50 до 100 γ) в трубку вводились следующим образом. В электромагнитный сепаратор, в котором производилось разделение изотопов, помещался один из электродов в качестве коллектора газовых ионов изотопа. Затем этот электрод коллектор вводился в разрядную трубку. Криптон выделялся при нагревании электрода индукционными токами. В трубку также вводился гелий до давл. 7 *мм* рт. ст. Доплеровское уширение линий

уменьшалось охлаждением источника света жидким воздухом. Для измерения изотопич. смещения изотопы Kr^{82}, Kr^{84} и Kr^{86} снимались поочередно на одну фотопластинку, при этом разность между диаметрами интерференционных колец непосредственно давала величину изотопич. смещения. Исследованы переходы $1s - 2p$ и $1s - 3p$ (в обозначениях Пашена). Величины и знаки изотопич. смещений во всех случаях соответствуют в основном нормальному массовому эффекту, однако для наиболее глубокого терма $1s_2$ имеет место и специфич. массовый эффект ($\sim +2 \cdot 10^{-3}$ *см*$^{-1}$). Изучение сверхтонкой структуры шести линий Kr^{83} подтверждает величину спина ядра этого изотопа $I = {}^9/_2$. Для четырех термов $1s_2 (J = 1)$, $1s_5 (J = 2)$, $2p_3 (J = 1)$ и $2p_4 (J = 1)$ графич. методом вычислены постоянные магнитного (a) и квадрупольного (b) взаимодействий. По терму $1s_5$ ($b = (-13 \pm 1) \cdot 10^{-3}$ *см*$^{-1}$) рассчитана величина квадрупольного момента ядра $Kr^{83}: Q = +(0{,}22 \pm 0{,}02) \cdot 10^{-24}$ *см*^{2} при $\langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle = +{}^2/_5$ и $\langle (a_0 / r)^3 \rangle = 18{,}9$.

Н. Я.

24792. Сверхтонкая структура празеодима. Бейкер, Блини (Hyperfine structure of praseodymium. Baker J. M., Bleaney B.), Proc. Phys. Soc., 1955, **A68**, № 10, 936—937 (англ.)

Исследовался парамагнитный резонанс этилсульфата празеодима, разбавленного изоморфной солью иттрия. Приняв для величины $\langle r^{-3} \rangle$ значение $37 \pm 2 A^{-3}$, оценена величина ядерного магнитного момента Pr^{141}, $\mu = 3{,}9_2 \pm 0{,}2$ ядерных магнетона. Эта величина находится в хорошем согласии с результатами оптич. измерений магнитного момента: $3{,}9 \pm 0{,}3$ и $4{,}0 \pm 0{.}1$.

Н. Я.

См. также: 24739

МОЛЕКУЛА. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

24793. Квантомеханическое исследование молекулы фтора. Дингер (A quantum mechanical study of the fluorine molecule. Dinger Hans), Arkiv fys., 1954, **8**, № 6, 527—550 (англ.)

Рассчитана энергия связи (D_0) в основном состоянии молекулы F_2. Расчеты произведены в двух случаях: 1) с учетом только двух валентных электронов (РЖХим, 1954, 39146) и 2) с учетом всех десяти $2p$-электронов при помощи метода АСМО — ЛКАО. $1s$- и $2s$-электроны считаются совпадающими с ядрами. Рассчитаны энергии электронных конфигураций $\sigma_g^2 \pi_u^4 \pi_g^4$ и $\sigma_g^2 \sigma_u^2 \pi_u^4 \pi_g^2$. Варьировались межъядерное расстояние (R) и показатель экспоненты в атомных $2p$-функциях типа Слейтера (ν). Путем варьирования ν при фиксированном R, равном эксперим. значению $R = 2{,}68$ ат. ед., находился минимум энергии электронов относительно ν. При фиксированном найденном значении ν и варьировании R находились минимум энергии $E_{мин}$ и равновесное межъядерное расстояние R_0. Для сравнения, по методу Ван-Флека вычислялась энергия рассматриваемых $2p$-электронов в изолированных атомах, при использовании атомных орбит того же вида и варьировании ν. Результаты расчетов, выполненных с учетом десяти $2p$-электронов, приведены в таблице для $\sigma_g^2 \pi_u^4 \pi_g^4 (A)$ и $\sigma_g^2 \sigma_u^2 \pi_u^4 \pi_g^2 (B)$ (в ат. ед.).

	$\nu_{ат}$	$E_{ат}$	ν	$E_{мин}$	D_0	R_0
A	1,802	—8,1140	1,638	—13,824	—2,386	2,59
B	1,802	—8,1140	1,565	—16,060	—0,168	1,91

Эксперимент для D_0 0,05—0,08, для R_0 2,68. Эффективные заряды ядра 2ν и $2\nu_{ат}$ значительно меньше значения $2\nu = 5{,}2$, определенного по правилу Слейтера. Для обеих рассмотренных здесь электронных конфигураций получены отрицательные значения энергии связи. Путем вычисления параметров энергии установлена следующая последовательность молекулярных орбит в молекуле F_2 (при равновесном межъядерном расстоянии) в порядке убывания энергии: в конфигурации $\sigma_g^2 \pi_u^4 \pi_g^4 : \pi_q > \pi_u > \sigma_g$, а в конфигурации $\sigma_g^2 \sigma_u^2 \pi_u^4 \pi_g^2 : \pi_u > \pi_g > \sigma_u > \sigma_g$.

Т. Р.

24794. Сетчатая модель свободного электрона для сопряженных систем. II. Численные расчеты. Шерр (Free-electron network model for conjugated systems. II. Numerical calculations. Scherr Charles W.), J. Chem. Phys., 1953, **21**, № 9, 1582—1596; исправление опечаток, J. Chem. Phys., 1954, **22**, № 1, 151 (англ.)

Развитая в сообщении I (РЖХим, 1956, 21666) теория свободного электрона для сопряженных систем в матричной форме применена к расчету свойств большого числа альтернантных углеводородов. Приведена таблица ряда нижних энергетич. уровней 19 молекул, отнесенных к представлениям соответствующих групп симметрии; рассчитаны квадраты амплитуд и фазы соответствующих волновых функций. Рассчитаны частоты четырех переходов между двумя верхними занятыми и двумя нижними свободными уровнями. Результаты сравнены с результатами теории ЛКАО и с соответствующими спектральными данными. Ошибки расчета у обоих методов, в среднем, одинаковы, несмотря на то, что в теории свободного электрона нет ни одного варьируемого параметра; R принято равным 1,39 A в ароматич. системах и 1,34 A — в полиенах. Рассчитаны порядки связи по ф-ле $b_{rs} = 2\Sigma_{j=1}^{N/2} \Phi_j^2 (r - s)$, где $\Phi_j (r - s)$ — значение j-й МО в середине связи $r - s$. Результаты совпадают с результатами расчета по методу ЛКАО. Рассчитаны индексы свободной валентности и определены наиболее реакционноспособные атомы в молекулах. Последний расчет хорошо согласуется с хим. данными для всех молекул, кроме фенантрена, для которого и теория ЛКАО не дает удовлетворительных результатов. Рассчитанные дипольные моменты фульвена и азулена, так же как и результаты теории ЛКАО, с опытом не согласуются. Длины связей рассчитаны по ф-ле $l (r - s) = 1{,}665 - 0{,}1398(1 + b\,(r, s))$, результаты лежат в пределе ошибок опыта, как и результаты теории ЛКАО. В качестве иллюстрации приведен расчет молекулы нафтацена.

Э. Б.

24795. Сетчатая модель свободного электрона для сопряженных систем. III. Демонстрационная модель, показывающая порядок связи и «свободную» валентность в сопряженных углеводородах. Платт (Free-electron network model for conjugated systems. III. A demonstration model showing bond order and «free valence» in conjugated hydrocarbons. Platt John R.), J. Chem. Phys., 1953, **21**, № 9, 1597—1600 (англ.)

Изготовлена модель сопряженных молекул из проволоки толщиной 0,08 *мм*, свободно пропущенной через крючки в деревянных шипах, воткнутых в доску, изображающих атомы. Если шип находится в точке разветвления (узел) (электронная плотность a равна ${}^2/_3$), то крючок устанавливается на высоте $66^2/_3$ *мм*, на остальных шипах — на высоте 100 *мм* ($a = 1$). Для выполнения условий однозначности и непрерывности в узлах и на концах молекулы (РЖХим,1956,21666) 3 проволочки закрепляются в узлах под углами 120°

в одной плоскости. У концов молекулы проволочки спускаются к доске, на расстоянии, равном длине одной связи за последним атомом. Измерение высоты проволоки над доской дает картину распределения электронной плотности по связям молекулы. Использовались проволочки различной длины, от 7 до 21 *см*; разброс в определении a по связям не превышает 0,04 ат. ед. Подтверждены результаты, полученные в предыдущей работе (см. реф. 24794). Длины связей, определенные из значений a, найденных при помощи модели, совпадают с найденными рентгенографически в пределах ошибок опыта. Автор считает возможным применить указанные модели для определения a, длин связей и реакционноспособности атомов в сложных молекулах, плохо поддающихся теоретич. расчету. Э. Б.

24796. Сетчатая модель свободного электрона для сопряженных систем. IV. Шерр (Free-electron network model for conjugated systems. IV. Scherr Charles W.), J. Chem. Phys., 1953, **21**, № 8, 1413—1414; исправление опечаток, J. Chem. Phys., 1954, **22**, № 1, 151 (англ.)

Получено ур-ние, описывающее эмпирич. кривую зависимости равновесной длины связи x_λ от электронной плотности в связи. b_λ / x_λ вычисляется из ур-ния $(\partial F / \partial x_\lambda) = 0$, где $F = \Sigma_\lambda (^1/_2) k_s (x_\lambda - s)^2 + \Sigma_\lambda E_{\pi\lambda}$ полная энергия всех связей в молекуле, k_s — силовая постоянная σ-связи $4{,}50 \cdot 10^5$ *дн/см*, s — длина связи С — С в этане 1,54 А, $E_{\pi\lambda}$ считается пропорциональной электронной плотности в связи λ, коэфф. пропорциональности равен энергии связи СС в этилене при длине ее, равной x_λ, $E_{\pi\lambda} = b_\lambda E_{\text{H}} (a\pi / x_\lambda)^2 (^1/_9 - ^1/_4)$, $E_{\text{H}} = 13{,}597$ *эв*, $a = 0{,}529151$ А. Отсюда из условия $\partial F / \partial x_\lambda = 0$ получается $x_\lambda = 1{,}54 - 0{,}1385\, b_\lambda$, что хорошо согласуется с эмпирич. кривой (см. реф. 24794). Вычислены энергии сопряжения циклич. углеводородов по ф-ле — $E = \Sigma_{i=1}^{n/2} 90{,}90\, k_i^2 - 49{,}84\, n$; для полиенов — $E = \Sigma_{i=0}^{n/2} 97{,}84\, k_i^2 - 53{,}63\, n$, n — число π-электронов, k_i — параметр волновой функции, вычисленный в цитированной работе. Результаты приведены в таблице и сравнены с эксперим. Простая ф-ла $E = 7{,}2N$, где N — число связей сопряженной системы, дает гораздо лучшее совпадение с опытом. Энергии сопряжения 4 несуществующих молекул: циклобутадиена, фульвена, пенталина и дифульвена — оказались гораздо меньше энергии сопряжения реальных углеводородов. Э. Б.

24797. Сетчатая модель свободного электрона для сопряженных систем. V. Энергии и распределения электронов в модели свободного электрона и в методе линейных комбинаций атомных орбит. Руденберг (Free-electron network model for conjugated systems. V. Energies and electron distributions in the FE MO model and in the LCAO MO model. Ruedenberg Klaus), J. Chem. Phys., 1954, **22**, № 11, 1878—1894; исправление опечаток, J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 2, 401 (англ.)

Доказывается полная аналогия двух методов расчета сопряженных молекул — упрощенного метода молекулярных орбит (Coulson, Longuet-Higgins, Proc. Roy. Soc., 1947, **A191**, 39) (метод 1, теория ЛКАО) и метода потенциального ящика с бесконечными стенками и постоянным потенциалом вдоль контура молекулы (РЖХим, 1956, 21666; метод 2). Собственные функции системы по методу 1 имеют вид $\Phi_n = \Sigma_{P=1}^{N} \sim c'_{P_n} \chi_P$, где χ_P — атомные орбиты $(2p\pi)_p$. Собственные значения энергии системы и коэффициенты разложения c'_{P_n} ищутся из векового ур-ния $(\mathbf{H}' - \mathbf{S}'\varepsilon_n)\, \mathbf{c}'_n = 0$ (1), где матричные элементы $H'_{PQ} = \int \chi_P H \chi_Q\, dV$, а $S_{PQ} = \int \chi_P \chi_Q\, dV$. Если считать все атомы углеродной цепи равноценными и принимать во внимание взаимодействие только ближайших соседей, то H'_{PQ} и S_{PQ} отличны от нуля только при $Q = P \pm 1$; $H_{P,\, P\pm 1} = \beta$; $S_{P,\, P\pm 1} = S$; $S_{PP} = \alpha$. Тогда $\mathbf{S} = \mathbf{I} + S\mathbf{M}$, а $\mathbf{H}' = \alpha\mathbf{I} + \beta\mathbf{M}$, где $\mathbf{I}$ — единичная матрица, а $\mathbf{M}$ характеризует молекулу: все M_{PQ} есть нули, кроме $M_{P,\, P\pm 1} = 1$. Вместо ур-ния (1) обычно решается эквивалентное ему: $(\mathbf{M} - m_n \mathbf{I})\, \mathbf{c}_n = 0$, где m_n — собственные значения, а $\mathbf{c}_n$ — собственные векторы матрицы **M**. Если считать, что в точках разветвления углеродной цепи плотность π-электронов меньше, а длина примыкающих связей больше, и положить $S_{P,\, P\pm 1} = T_P P_{P\pm 1} S$; $H'_{P,\, P\pm 1} = T_P T_{P\pm 1} \beta$, где $T_P = \sqrt{^2/_3}$ для точки разветвления, $T_P = 1$ для обычной точки, то вместо ур-ния (1) получится ур-ние, полностью совпадающее с соответствующим ур-нием метода 2 (F-вариант метода 1). Наоборот, если в методе 2 считать каждую точку точкой разветвления, то вековое ур-ние для собственных значений совпадает с соответствующим ур-нием метода 1. Вместо матрицы **F**, характеризующей обычно молекулу в методе 2, получится матрица **M** (**M**-вариант метода 2). Сравниваются последовательности энергетич. уровней в F- и M-вариантах каждого метода: $\varepsilon(m) = \alpha + (\beta - \alpha S)\, m\, (1 + Sm)^{-1}$ для метода 1 и $E(m) = E_D [\arccos^2 (^1/_2 m) - ^1/_4 \pi] + E^0$ для метода 2 (для F выражения сходные); $E_D = E_{\text{H}} \cdot (a / D)^2$, где E_{H} — ионизационный потенциал водорода, a — боровский радиус, D — длина связи С — С. Гиперболы $\varepsilon(m)$ хорошо аппроксимируют $E(m)$ для не очень больших m в определенном интервале значений S, α и $\beta - \alpha S$. Полуэмпирич. оценки S, α и β лежат в этом же интервале. Порядок следования уровней одинаков в F-варианте обоих методов, так же как и в M-варианте. Но последовательность уровней в F- и M-вариантах несколько различна; $\beta - \alpha S$ получается близким к $^1/_2$ энергии связи π-электронов в этилене и к E_D, равной 1,9 *эв*. Несмотря на разный вид ψ-функций, распределение π-электронов по связям, вычисленное методами 1 и 2, совпадает. Проведен расчет распределения π-электронов по связям и по атомам четырьмя способами; приведены рисунки, иллюстрирующие каждый способ расчета. В результате установлено, что для основной части плотности π-электронов у атома $P = a(P)$ получается в F-варианте обоих методов выражение $T_P^{-2} D \Sigma_n g_n \Phi_n^2 (P)$, где g_n — числа заполнения уровней ($g_n = 0, 1, 2$), а $\Phi_n(P)$ — значение молекулярной орбиты в точке P. В M-варианте $\Sigma_n g_n c_{P_n}^2$, где c_{P_n} связаны с c'_{P_n} ур-нием: $c_{P_n} = S^{1/2} c'_{P_n}$. Кроме этого, получаются малые поправочные члены, всюду различные, но одинаковые по порядку величины и имеющие одинаковые знаки. То же самое относится к плотности π-электронов на связи. Главная часть ее b в M-варианте есть $D \Sigma_n g_n (1 + \varkappa_n)^{-1} \times ^1/_2 [\Phi_n(P) + \Phi_n(Q)]$, где P и Q — атомы на концах связи, а $\varkappa_n = \sqrt{(2mE / h^2)}\, D$. В M-варианте $b = \Sigma_n g_n \times (1 + \cos \varkappa_n)^{-1} [^1/_2 (T_P^2 c_{P_n}^2 + T_q^2 c_{Q_n}^2) + ^2/_3 c_{P_n} c_{Q_n}$. Э. Б.

24798. «Сглаженный потенциал» и теория химической связи. Арнолд («Smoothed potential» theory

of chemical binding. Arnold James R.), J. Chem. Phys., 1954, **22**, № 4, 757—758 (англ.)

На основании предыдущих работ (РЖХим, 1956, 21666, 24794, 24795) предложен метод расчета энергий связей, не учитывающий деталей строения атомов и молекул. Метод принимает, что: 1) собственные функции валентных электронов в атоме идентичны функциям свободных электронов в простом потенциальном ящике, размеры которого определяются радиусом несвязанного атома; 2) собственные функции валентных электронов в молекуле отличаются от атомных функций лишь вдоль направления связи, а именно, увеличением ширины потенциального ящика; 3) в многоатомных молекулах связывающие электроны локализованы между парами атомов. Для расчетов использованы модели потенциального ящика в форме прямоугольного цилиндра радиуса l и гармонического осциллятора. Для цилиндра $E_{\text{связи}} = 219\,(1/l_A^2 + 1/l_B^2 - 2/l_{AB}^2) + 23{,}06\,(x_A - x_B)^2$ *ккал/моль* (1), где l_A и l_B относятся к атомам, а $l_{AB} = (l_A + l_B + r_{AB})/2$ (r_{AB} — длина связи). Для гармонического осциллятора $E_{\text{связи}} = 88{,}6\,(1/a_A^2 + 1/a_B^2 - 2/a_{AB}^2) + 23{,}06\,(x_A - x_B)^2$ *ккал/моль* (2), где $a_{AB} = (a_A + a_B + r_{AB})/2$. Подбор величин l и a, как параметров, показал, что они равны соответственно $1{,}185\,x$ и $0{,}822\,x$, где x — радиус несвязанного атома. Получены следующие результаты расчетов энергий различных связей (в *ккал*; первая цифра соответствует расчету по ур-нию (1), вторая — по ур-нию (2); в скобках указаны эксперим. значения): H—H 81,0, 90,5 (104); H—C 83,1, 85,8 (91); H—Si 85,9, 82,1 (81); H—P 84,0, 81,2 (76); H—S 86,6, 84,2 (81); H—Cl 102,4, 101,4 (103); H—As 85,3, 81,1 (59); H—Se 87,3, 85,1 (66); H—Br 96,3, 93,2 (88); H—Te 87,9, 81,0 (57); H—J 90,7, 84,7 (71); C—C 60,2, 62,3 (65); C—Si 64,7, 64,8 (66); C—Cl 63,9, 64,7 (70); C—Br 58,2, 58,0 (58); C—J 54,3, 52,8 (43); Si—Si 42,9, 42,9 (50); Si—S 56,1, 55,5 (60); Si—Cl 82,2, 82,6 (90), Si—Br 67,9, 68,4 (73); Si—J 53,3, 53,0 (53); P—P 47,5, 47,4 (51), P—Cl 71,9, 72,3 (79); P—Br 60,8, 60,8 (64); P—J 49,6, 48,9 (49); S—S 50,6, 49,3 (49); S—Cl 57,8, 57,3 (61); S—As 53,3, 52,2 (50); S—Br 50,8, 50,0 (51); Cl—Cl 51,7, 51,8 (58); Cl—Ge 82,3, 82,2 (80); Cl—As 73,1, 72,9 (73); Cl—Se 55,8, 55,7 (58); Cl—Br 49,5, 49,5 (52); Cl—Sn 80,3, 79,6 (77); Cl—Sb 73,7, 72,6 (74); Cl—J 52,0. 51,2 (50); Ge—Ge 41,2, 40,9 (42); Ge—J 52,3, 52,1 (55); As—As 44,0, 43,5 (38); As—Br 60,9, 60,8 (58); As—J 48,4, 47,7 (42); Br—Br 45,1, 45,1 (46); Br—Sn 65,4, 65,1 (65); Br—Sb 59,9, 59,5 (62); Br—J 44,4, 43,8 (42); Sn—Sn 35,0, 34,6 (36); Sb—Sb 37,7, 36,8 (35); Sb—J 46,0, 45,4 (44); J—J 38,3, 37,7 (34). Л. Б.

24799. Учет 3 $p\pi$-электронов; уровни энергии молекулы этилена. Джейкобс (The effect of $3p\pi$ electrons: energy levels of ethylene. Jacobs J.), Proc. Phys. Soc., 1955, **A68**, № 2, 72—78 (англ.)

Отмечая, что 1) $2p\pi$-орбиты не образуют полной системы функций, 2) интеграл неортогональности соседних $3p\pi$-орбит в этилене равен 0,17 и не является малым по сравнению с интегралом неортогональности соседних $2p\pi$-орбит, равным 0,28, 3) разность энергий орбит $3p$ и $2p$ в свободном атоме C имеет тот же порядок величины (8 *эв*), что и разности энергий некоторых молекулярных термов, автор указывает на необходимость использовать при построении волновых функций органич. молекул, содержащих двойные связи, наряду с атомными $2p\pi$-орбитами также и атомные $3p\pi$-орбиты. Утверждение Дулинга (РЖХим, 1955, 1688) о незначительности вклада $3p\pi$-орбит в волновую функцию молекулы автор считает слишком общим, так как Дулинг рассматривал только одноэлектронные волновые функции. С целью исследования величины вклада $3p$ π-орбит в энергию и в волновую функцию молекулы этилена рассматривается (по методу Гепперт-Майера и Скляра) движение двух π-электронов этилена в поле, созданном ядрами атомов C и всеми остальными электронами. Присутствие атомов H пренебрегается. В качестве атомных орбит $2p$ ψ и атомных орбит $3p$ χ взяты функции Слейтера с эффективными зарядами $Z = 3{,}18$ и $Z = 1{,}45$. Из атомных орбит составлены следующие МО, расположенные в порядке возрастания энергии: $\Phi_1 = N_1(\psi_a + \psi_b)$; $\Phi_2 = N_2(\psi_a - \psi_b)$; $\Phi_3 = N_3(\chi_a + \chi_b)$; $\Phi_4 = N_4(\chi_a - \chi_b)$. Из этих МО составлены волновые функции основной и первых четырех возбужденных конфигураций, а также первых триплетных конфигураций Вычисление энергий конфигураций и матричных элементов взаимодействия конфигураций сводится к вычислению интегралов по атомным орбитам. Последние найдены с помощью ранее приведенной ф-лы (Barnett M. P., Philos. Trans. Roy. Soc., 1951, **A243**, 221). Интегралами $\psi\psi\cdot\chi\chi$, $\psi\chi\cdot\psi\chi$, $\psi\chi\cdot\chi\psi$ и $\psi\psi\cdot\psi\chi$, где, напр., $\psi\chi\cdot\psi\chi \equiv \int \psi_a(1)\,\chi_b(1)\,\psi_a(2) \times \chi_b(2)\,d\tau_1\,d\tau_2/r_{12}$, пренебрегают. В качестве разности энергий атомных орбит $3p$ и $2p$ используется значение $W_{3p} - W_{2p} = 8$ *эв*. Найдены следующие значения энергий первых конфигураций (в *эв*): конфигурации типа ^1A_g — 11,8; — 5,7; 0,7; типа ^1B_u — 1,6; 11,3; типа ^3A_g — 4; типа ^3B_u — 10; 12,4. К синглетным конфигурациям с одинаковой симметрией применена процедура взаимодействия конфигураций. В результате найдены следующие синглетные термы: ^1A_g — 13,6; — 3,1; 2,2; ^1B_u — 4,9; 13,5. За начало отсчета энергии взято значение $E = 2W_{2p}$. Вклад 3 $p\pi$-электронов в энергию основного состояния составляет — 0,5 *эв*, а в энергию состояния ^1B_u — 3,3 *эв*, вызывая, таким образом, значительную стабилизацию этих состояний. Разность энергий указанных состояний составляет 8,7 *эв* и значительно ближе к эксперим. значению (7,6 *эв*), чем теоретич. значение (11,5 *эв*), вычисленное без учета $3p\pi$-электронов (Parr R. G., Crawford B. L., J. Chem. Phys., 1948, **16**, 526). Вычислены также весовые коэфф., показывающие величину вклада $3p\pi$-функций в волновые функции наиболее низких состояний молекулы. Автор приходит к выводу, что учет $3p\pi$-орбит дает значительный вклад в энергию (в особенности возбужденных состояний) молекулы; таким образом, в уточненной теории МО нельзя пренебрегать атомными орбитами, имеющими более высокие значения энергии, в частности $3p\pi$-орбитами атомов C. Т. Р.

24800. Одновременное вычисление поляризуемости и энергии электронного перехода молекул. Частные случаи этилена и бензола. Барьоль, Ренье (Calcul simultané de la polarisabilité et de l'énergie de transition électronique des molécules Cas particulier de l'éthylène et du benzène. Barriol J., Régnier J.), J. phys. et radium, 1955, **16**, № 8—9, 641—644 (франц.)

Вариационным методом, изложенным в предыдущей работе авторов (РЖХим, 1955, 8990), вычислены инкременты рефракции (ИР) этилена (I) и бензола (II). В отличие от предыдущего расчета ИР для I, включавшего наложение гомеополярной и ионных конфигураций, здесь применен обычный метод МО, что дает возможность сравнить ИР I и II, вычисленные в одинаковом приближении. Основное состояние π-электронов I описывается волновой функцией $\psi_0 = [a(1) + b(1)]\,[a(2) + b(2)/2(1 + S)$; $S \int abd\tau$. Расчет дает ИР этилена $P = (^4/_3)\,\pi N\alpha = 5{,}05$ (опыт $P = 2{,}95$) Для

π-электронов II строится антисимметризованная волновая функция $\theta = 1/\sqrt{6!}\, a\Phi_A(1)\,\alpha(1)\,\Phi_A(2)\,\beta(2)\ldots\Phi_C(5)\,\alpha(5)\,\Phi_C(6)\,\beta(6)$, где оператор a — антисимметризатор; $\Phi_A = A(a+b+c+d+e+f)$, $\Phi_B = B(a+2b+c-d-2e-f)$, $\Phi_C = C(a-c-d+f)$ — молекулярные орбиты; α и β — спиновые функции. Вычисленный ИР II $P = 16{,}5$. Отношение теоретич. ИР для II и I 3,25 хорошо согласуется с опытным, равным 3. Завышенные значения вычисленных инкрементов рефракции, по мнению автора, обусловлены отсутствием надлежащего учета корреляции электронов. Указано, что на результаты расчета сильно влияет значение эффективного заряда (Z) и длины связи (R). В работе принимается $Z = 3{,}43$; $R = 1{,}39$ А. При этом интеграл перекрывания $S = 0{,}232$. Приравнивая два приближенных выражения для продольной поляризуемости π-электронов этилена, авторы получают ф-лу, которая позволяет оценить энергию спектрального перехода между связывающей орбитой $(a+b)/2\sqrt{1+S}$ и несвязывающей $(a-b)/2\sqrt{1-S}$; $E_2 - E_0 = (h^2/2\pi^2 mR^2)\,[R^2/(R^2+4C_y^2)]^2\,[(1+S)/(1-S)]$ (1), где $C_y^2 = \int y^2a^2d\tau$. Согласно ф-ле (1) должно иметь место поглощение при $\lambda = 1650$ А. Этот результат лучше согласуется с опытными данными, чем оценка, произведенная с помощью «металлич.» модели. М. А.

24801. Молекулы с тетраэдрической и октаэдрической симметрией. II. Расчеты энергий и молекулярные постоянные метана, силана и германа. III. Теоретическая основа «сглаживающего приближения». Б а л л и н г е р, М а р ч (Molecules with tetrahedral and octahedral symmetry. II. Energy calculations and molecular constants for methane, silane and germane. III. Theoretical basis of the «smoothing approximation». B a l l i n g e r R. A., M a r c h N. H.), Proc. Cambridge Philos. Soc., 1955, **51**, № 3, 504—518 (англ.)

Сообщение II. Более подробное изложение предыдущей работы (РЖХим, 1955, 30989). Принято, что электроны в молекулах CH_4, SiH_4, GeH_4 движутся в центральном поле, возникающем в результате усреднения поля ядер атомов водорода по всем их ориентациям относительно центрального ядра. Электронная плотность n_1 определяется ур-нием Томаса — Ферми $d^2\Phi/dx^2 = \Phi^{3/2}/x^{1/2}$. Обменная энергия $A = -c\int n^{4/3}d\tau$, $c_e = (3e^{2}/4)(3/\pi)^{1/3}$. Интеграл является суммой интегралов $\int_0^X \Phi_1^2\,dx$ и $\int_X^\infty \Phi_2^2\,dx$, где Φ_1, Φ_2 — функции внутри и вне сферы и X — радиус сферы. Влияние обменного эффекта учитывается введением масштабного множителя λ: $n_\lambda(r) = \lambda^3 n_1(\lambda r)$, тогда как в интеграл A подставляется функция n_1. Полная энергия молекулы $E_\lambda(R) = \lambda^2 T_1(\lambda R) + \lambda U_1(\lambda R) + \lambda A_1(\lambda R)$, где T_1, U_1, A_1 — кинетич., потенциальная и обменная энергия, вычисленные без введения масштабного множителя. Значение $\lambda = \Lambda$ при заданном R определяется из условия $dE_\lambda = d\lambda = 0$. Зависимость $\Lambda(R)$ представлена графически для SiH_4. Сравнение кривых электронной плотности без учета и с учетом обмена указывает на заметное отличие лишь вблизи максимума, а также при $r > 6$ ат. ед. Для молекулы SiH_4 приводятся кривые зависимости T_Λ, U_Λ, A_Λ и E_Λ от R в области 0,6—3,6 ат. ед. Так как $dA/dR > 0$, то учет обмена приводит к уменьшению длины связи. При введении поправки на недостаточность приближения Томаса—Ферми вблизи ядра, полная энергия молекулы SiH_4 равна — 284,5 ат. ед. Энергия свободных атомов Si и H равна — 285,3 ат. ед. Таким образом в данном приближенном расчете энергия связи отсутствует. Расхождение вычисленных и наблюденных величин в случае GeH_4 объясняется влиянием d-электронов.

Сообщение III. В молекулах с тетраэдрич. и октаэдрич. симметрией поле ядер усредняется по угловым координатам и предполагается, что электроны движутся в результирующем центральном поле. В точной ф-ле для энергии системы потенциальная энергия взаимодействия электронов и ядер разлагается в ряд по сферич. функциям. Первый член этого разложения от углов не зависит, и при его подстановке в точное ур-ние для E получается ур-ние, совпадающее с таковым для случая сглаживающего приближения центрального поля. Последнее дает наилучшее сферич. распределение электронной плотности в смысле вариационного метода. Упомянутое приближение является оправданным в применении к CH_4, SiH_4, GeH_4, но нуждается в уточнении путем учета роли внутренних электронов Cl в случае CCl_4. Сообщение I см. March, Proc. Cambridge Philos. Soc., 1952, 48, 665. М. К.

24802. О строении этилена. С т ю а р т (On the structure of ethylene. S t u a r t A l e x a n d e r V e r r i j n), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 9, 1726 (англ.)

Касаясь недавно опубликованного расчета молекулы этилена методом полулокализованных орбит (РЖХим, 1956, 15272) автор замечает, что выбор параметра λ из получающегося в ходе решения набора значений произволен. В цитированной работе выбраны значения $\lambda = \pm 1$, полученные из условия $\partial p/\partial\lambda = 0$, хотя существуют другие два значения, получаемые из условия $\partial E/\partial\lambda = 0$. Вводимый в гамильтониан член $\zeta_a\zeta_b/r_{ab}$, представляющий собой отталкивание двух углеродных остовов, освобожденных от валентных электронов, лишь частично компенсируется притяжением облаков невалентных электронов, и его фактически приходится учитывать дважды: для σ-связей и для π-связей. Замена интегралов $\int\varphi_a(T-\zeta_a/r_a)\varphi_a\,d\tau$ потенциалом ионизации атома не вызвана необходимостью, поскольку значения этих интегралов имеются в таблицах. Наконец, вряд ли логично раздельное рассмотрение σ- и π-связей, поскольку взаимодействие между ними зависит от функций состояний этих электронов, которые собственно и являются искомыми величинами. Отмечено также, что результаты расчета сильно зависят от величины слейтеровского экспоненциального параметра Z, которому в литературе приписываются разные значения (Craig D. P., Proc. Roy. Soc., 1950, **A200**, 272). В. А.

24803. Делокализация и приближенные методы. М ю л л е р (Delocalization and approximation methods. M u e l l e r C. R.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 9, 1726—1727 (англ.)

Возражая Стюарту (см. пред. реф.), автор указывает, что выбор $\lambda = \pm 1$ в расчете этилена (РЖХим, 1956, 15272) связан с наличием действительного минимума энергии и поэтому вполне оправдан. Касаясь замены интеграла $\int\varphi_a(T-\zeta_a/r_a)\zeta_a\,d\tau$ атомным потенциалом ионизации, автор, вопреки Стюарту, считает ее целесообразной, так как использование значений этих интегралов, вычисленных при помощи функций Слейтера, вносит в расчет бо́льшую ошибку. В. А.

24804. Теоретическое исследование бифенилена по методу молекулярных орбит. Ф е р н а н д е с - А л о н с о, П е р а д е х о р д и (Estudio teorico del bifenileno por el metodo de los orbitales moleculares. F e r n á n d e z A l o n s o J. I., P e r a d e j o r d i F.), An. Real. soc. española fis. y quím., 1954, **B50**, № 3, 253—258 (исп.; рез. англ.)

При помощи метода молекулярных орбит в приближении ЛКАО с учетом взаимодействия удаленных ато-

мов рассчитаны плотности зарядов q, индексы свободных валентностей F и порядок связи p для молекулы бифенилена (дибензоциклобутадиена I). Получены следующие значения: q 1 1,031, 2 1,015, 9 0,946; F 1 0,427, 2 0,420, 9 0,232; p 1—2 0,621, 2—3 0,691, 1—9 0,684, 9—10 0,244, 9—12 0,572. Обсуждаются возможности нуклеофильного и электрофильного замещения. Вычислены длины волн и поляризации для первых пяти электронных переходов. Первые два перехода наблюдались, их длины волн 3900 и 3600 А. Расчет дает 3990 и 3340 А. М. В.

24805. Дополнительные исследования структуры фульвена и гептафульвена. Объединение метода Паризера и Парра с методом молекулярного самосогласованного поля. Жюльг, Пюльман (Recherches complémentaires sur la structure du fulvène et de l'heptafulvène incorporation du procédé de Pariser et Parr dans la méthode du champ moléculaire self-consistent. Julg André, Pullman Bernard), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1955, **52**, № 6, 481—485 (франц.)

Приближенное вычисление дипольного момента и энергий спектральных переходов в молекулах фульвена (I) и гептафульвена (II) проводится с помощью полуэмпирич. метода антисимметризованных МО (РЖХим, 1955, 83) в комбинации с методом ЛКАО с самосогласованным полем. При оценке матричных элементов I_{pq}, входящих в ур-ния самосогласованного поля, для двойной связи C = C использовано значение из цитированной работы $I_{pq} = -2{,}92$ *эв*. Значение I_{pq} для ординарной связи C — C $I_{pq} = -2{,}6$ *эв* найдено экстраполяцией из условия совпадения теоретич. вычисленных дипольного момента и энергии перехода $N \to V_1$ в молекуле I с эксперим. значениями. При оценке диагональных матричных элементов $I_{pq} = W_{2p} - [\Sigma_{k \neq p}(K, pp) + (KK, pp)]$ всеми интегралами проникновения (K, pp) пренебрегают, что равносильно, по мнению авторов, включению взаимодействия π-электрона атома C с ядрами H в потенциал молекулярного скелета. Вычисленные энергии переходов в молекуле II равны $E_{N \to V} = 3{,}40$ *эв*, $E_{N \to T} = 2{,}75$ *эв*. Заряды π-электронов у атомов II равны 1,067 у группы CH_2, 0,999 у связанного с ней атома C, 0,973; 0,999 и 0,995 соответственно у α, β и γ атомов C. В отличие от результатов обычного расчета по методу ЛКАО найденный авторами дипольный момент ($\mu = 0{,}6\,D$) направлен в сторону экстрациклич. атома C. В приложении сообщается о вычислении энергии перехода на первый синглетный уровень в ионе $(C_7H_7)^+$. Принимается плоская форма 7-членного цикла, межатомные расстояния C—C считаются равными 1,41 А и интеграл $\beta = -2{,}3$ *эв*. Полученное значение энергии перехода (4,5 *эв*) находится в хорошем согласии с экспериментом: самая длинноволновая полоса поглощения $(C_7H_7)^+$ расположена при 2750 А. М. А.

24806. Флуореновые аналоги трифенилметановых красителей; расчет спектров поглощения по методу молекулярных орбит. Браун, Дьюар (Fluorene analogues of triphenylmethane dyes; calculation of their light absorption by the molecular-orbital method. Brown D. A., Dewar M. J. S.), J. Chem. Soc., 1954, June, 2134—2136 (англ.)

Спектры поглощения флуореновых аналогов (I′ и II″) трифенилметановых красителей кристаллич. фиолетового (I) и малахитового зеленого (II) сильно смещены в длинноволновую область по сравнению со спектрами I и II (РЖХим, 1956, 19241). С целью выяснения, обусловлен ли этот батохромный сдвиг приближением конфигурации молекул к копланарной форме или просто появлением новой связи C—C, увеличивающей сопряжение, предпринят расчет спектров поглощения I, II, I′ и II″ обычным методом молекулярных орбит в модификации Дьюара (Dewar M. J. S., Proc. Cambridge Philos Soc., 1949, 45, 639). При расчете полагали, что все исследуемые соединения копланарны. Перекрывание атомных функций не учитывалось. Были приняты следующие значения кулоновского интеграла (α) относительно α для углерода и резонансных интегралов (β): α_N(в NR_3) $= \beta_{CC}$; $\beta_{CN} = \beta_{CC} = 73{,}2$ *ккал*. Результаты расчета положений максимумов полос поглощения (в А) приведены ниже (в скобках указаны эксперим. величины): **I** 5660, 3300, 2600 (5910, 5450, 3050, 2500); **I′**, 8380, 6060 (8500, 6500); **II** 6220, 5900, 3470 (6200, 4200); **II′** 8070, 5590 (8500, 5070). Удовлетворительное совпадение между теоретич. и эксперим. значениями показывает, что вся разница между трифенилметановыми и флуореновыми красителями обусловлена наличием лишней связи C—C в последних. Однако расчет методом теории возмущений, при котором образование новой связи рассматривалось, как возмущение, дал величины батохромного сдвига значительно меньше наблюдаемого. Это свидетельствует о том, что основной эффект вызывает не непосредственно образование новой связи, а сопровождающее его изменение в распределении электронного облака системы. Л. Б.

24807. Поглощение света органическими красителями. Новые результаты, полученные с помощью метода свободного электрона. Кун [Lichtabsorption organischer Farbstoffe (Neuere Ergebnisse der Elektronengasmethode.). Kuhn H.], Chimia, 1955, **9**, № 10, 237—249 (нем.)

Изложение современного состояния теории свободного электрона и ее применений к расчету электронных уровней молекул. М. Д.

24808. О спектрах поглощения комплексных соединений трехвалентного хрома. Хартман, Крузе (Über die Absorptionsspektren der Komplexverbindungen des dreiwertigen Chroms. Hartmann Hermann, Kruse Hans-Heinrich), Z. phys. Chem. (Frankfurt), 1955, **5**, № 1—2, 9—19 (нем.)

В рамках ранее предложенной электростатич. модели (Hartmann H., Ilse F. E., Z. phys. Chem., 1951, **197**, 239) выполнен квантовомеханич. расчет спектров поглощения комплексных ионов 3-валентного хрома типа $[CrX_6]$, $[CrX_5Y]$, *транс*-$[CrX_4Y_2]$ и *цис*-$[CrX_4Y_2]$. Для $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ результаты расчета положения обеих полос поглощения после дополнительного учета взаимодействия термов $T_{1g}(^4F)$ и $T_{1g}(^4P)$ хорошо согласуются с эксперим. данными. Для $[CrX_5Y]$ расчет предсказывает заметное расщепление длинноволновой полосы поглощения на две компоненты, причем величина расщепления зависит от радиуса Y. Для коротковолновой полосы расщепление невелико, полоса в целом испытывает смещение в сторону длинных волн. При переходе от комплексов $[CrX_5Y]$ к комплексам типа *транс*-$[CrX_4Y_2]$ общая картина спектра мало меняется, за исключением того, что смещение полос поглощения по сравнению с $[CrX_5Y]$ удваивается. Результаты конкретных расчетов, произведенных для сравнения с экспериментальными данными по комплексам типа $[Cr(NH_3)_x Ac_{6-x}]$, где Ac — кислый аддeнд (Linhard M., Weigel M., Z. anorgan. und allgem. Chemie, 1951, **264**, 321; **266**, 49; **267**, 121), в целом хорошо согласуются с последними. Отмечается отсутствие длинноволновой полосы в спектрах поглощения $[Cr(NH_3)_5Ac]^{2+}$ и $[Cr(NH_3)_4Ac_2]^{3+}$. Предполагается, что она может быть расположена в неисследованной области более длинных волн. В. А.

24809. К теории оптических переходов слабо связанного электрона. Берсукер И. Б., Уч. зап. Кишиневск. ун-та, 1955, **17**, 119—126

В адиабатическом приближении рассматриваются вынужденные переходы оптич. электрона, входящего в состав многоэлектронной системы и слабо связанного с остовом системы. Автор считает, что влияние электрич. поля **E** электромагнитной волны света на оптич. электрон состоит из двух частей: из непосредственного взаимодействия электрич. поля с оптич. электроном и из косвенного взаимодействия (через индуцирование в остове рассматриваемой системы диполей, которые взаимодействуют с оптич. электроном). Косвенное взаимодействие, названное автором поляризационным эффектом, учитывается, повидимому, впервые. Считая поляризацию остова безинерционной, обусловленное им дополнительное возмущение, действующее на оптич. электрон, автор дает ф-лой $W_n = eE \Sigma_i [\mathbf{l} \{\alpha_{\sigma\rho}^{(i)}\} (\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)/(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|^3)$, где e — заряд электрона, $\mathbf{R}_i$, $\alpha_{\sigma\rho}^{(i)}$ — радиус-вектор и тензор поляризуемости i-го элемента остова, **l**-орт в направлении поля **E**, **r** — радиус-вектор оптич. электрона ρ, $\sigma = x, y, z$. Симметрия дополнительного возмущения W_n, вообще говоря, отлична от симметрии основного возмущения **eE**. Поэтому поляризационный эффект может вызвать новые переходы. Автор для ряда систем исследовал случаи, когда прямое произведение представлений, по которым преобразовываются волновые функции начального и конечного состояний, и дополнительное возмущение содержат в себе единичное представление группы симметрии рассматриваемой системы и приводят к разрешению переходов, запрещенных для основного возмущения **eE**. 1. Атом. Критерий применимости адиабатич. приближения хорошо выполняется для атомов щел. металлов и для изоэлектронных положительных ионов. Дополнительное возмущение W_n не вызывает здесь новых переходов, но вносит существенный вклад в вероятности важнейших разрешенных переходов $1s \leftrightarrow 2p$ и $1s \leftrightarrow 3p$, как это показывает расчет вероятностей переходов $1s \leftrightarrow 2p$, $1s \leftrightarrow 3p$, $2s \leftrightarrow 3p$, $2p \leftrightarrow 3d$ и $2p \leftrightarrow 3s$ в атомах Li, Na, K, Rb и Cs, произведенный автором с помощью водородных волновых функций с постоянным эффективным зарядом ядра. 2. Молекула. Для молекул, обладающих точечными группами симметрии C_{3v}, C_{6h}, D_3, D_{2d}, O_h поляризационный эффект вызывает новые электронные переходы. В случае группы симметрии D_{2h} новые переходы не возникают. Приведена соответствующая таблица. 3. Примесные центры в кристалле. В макроскопич. модели (F-центр + континуум) ионного кристалла дополнительное возмущение оптич. электрона F-центра отсутствует. Однако в микроскопич. модели (F-центр вместе с ближайшими ионами + оставшийся кристалл) поляризационный эффект вызывает новые переходы. В случае диссоциированного F-центра в кристалле типа NaCl, обладающего симметрией D_{2h}, новые переходы не возникают. Т. Р.

24810. О возможном существовании приведенной функции потенциальной энергии для двухатомных молекул. Фрост, Музулин (The possible existence of a reduced potential energy function for diatomic molecules. Frost Arthur A., Musulin Boris), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 8, 2045—2048 (англ.)

Доказана возможность существования приведенной функции потенциальной энергии для двухатомных молекул, где V и R заменены соответственно на $V / D_e = V'$ и $(R - R_{ij}) / (R_e - R_{ij}) = R'$, R — истинное межъядерное расстояние, R_e — равновесное расстояние. Величина R_{ij} постоянна для данной молекулы и является мерой собственных радиусов атомов i и j. Определение R_{ij}, возможно как из соотношения $(d^2V' / dR'^2)_{R'=1} = K$ (откуда $R_{ij} = R_e - (KD_e / k_e)^{1/2}$), так и из соответствующих выражений для третьей и четвертой производной V' по R', приравниваемых к определяемым из спектров константам ангармоничности. Соответствующие расчеты выполнены для 23 двухатомных молекул, константы которых установлены наиболее надежно. Результаты расчетов удовлетворительно согласуются с эксперим. данными. Вычисленные R_i находятся в прямой связи с константами d_{ij} в ф-ле Беджера (Badger R. M., J. Chem. Phys., 1934, **2**, 128; 1935, **3**, 710). Исходя из наличия приведенной функции потенциальной энергии общей для всех двухатомных молекул, можно предсказывать приблизительное значение неизвестных молекулярных параметров. Так, расчеты R_{ij} для N_2 и NO лучше согласуются с постоянной Беджера d_{ij}, если принять низшие значения D_e. В. А.

24811. Связь во внутрикомплексных соединениях лантанидов. Джонс (Bonding in the lanthanon chelates. Jones Mark M.), Science, 1955, **121**, № 3141, 371—372 (англ.)

Критерий для определения различия между ионной и ковалентной связью, предложенный ранее (Davies C. W., J. Chem. Soc., 1951, 1256), был использован для установления природы связи во внутрикомплексных соединениях лантанидов. На основании сопоставления зависимостей констант неустойчивости внутрикомплексных соединений от Z^2/r для щел. и щел.-зем. ионов и ионов лантанидов, автор пришел к выводу, что связь в соединениях лантанидов имеет ионный характер, что, видимо, объясняется малым радиусом и большим зарядом ионов лантанидов. Е. Т.

24812. Термодинамическое и спектроскопическое исследование газообразной окиси магния. Брюэр, Портер (A termodynamic and spectroscopic study of gaseous magnesium oxide. Brewer Leo, Porter Richard F.), J. Chem. Phys., 1954, **22**, № 11, 1867—1877 (англ.)

Проведено термодинамич. и спектроскопич. исследование механизма испарения окиси магния. Предварительно было показано, что р-ция MgO (тв.) → Mg (газ) + xO_2 (газ) + $(1-2x)$ O (газ) не является определяющей и что MgO испаряется, в основном, в виде молекул (мономерных или полимерных). Для выяснения вопроса о типе молекул MgO в газообразной фазе и их электронном состоянии авторы спектроскопич. методом изучали равновесие MgO (тв.) ⇄ MgO (газ) при различных т-рах. Оказалось, что теплота сублимации MgO (тв.) в виде мономера в состоянии $^1\Sigma$ равна 185 ± 15 *ккал/моль*, откуда при 2000° К конц-ия $P_{^1\Sigma} \leqslant 10^{-10}$ *атм*, что не согласуется с найденной величиной давления пара $P_{Mg} \approx 4{,}5 \cdot 10^{-5}$ при 2040° К, т. е. испарение MgO в виде молекул в состоянии $^1\Sigma$ не является определяющим в процессе сублимации. Из спектров поглощения и испускания, полученных в печи Кинга, найдено, что основное состояние в УФ-системе полос MgO ниже состояния $^1\Sigma$ на 55 ± 15 *ккал*. Из соотношения интенсивностей этих полос при различных летучестях MgO следует, что эти полосы относятся к переходу из состояний $^3\Pi$, $^3\Sigma$ в возбужденные состояния $^3\Pi^*$ и $^3\Sigma^*$. Этот вывод подтверждается совпадением значения рассчитанной энергии диссоциации 4,7 *эв* с литературными данными (Huldt L., Lagerqvist A., Arkiv fys., 1950, 2, 333). Авторы заключают, что MgO испаряется

в виде молекул в состоянии $^3\Pi$ или $^3\Sigma$. Определена т-ра сублимации MgO $3040 \pm 60°$ K. В. А.

24813. Об энергиях диссоциации молекул SrO и MgO. Портер, Чупка, Инграм (On the dissociation energies of SrO and MgO molecules. Porter Richard F., Chupka William A., Inghram Mark G.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 7, 1347—1348 (англ.)

Определены масс-спектроскопически парц. давления газообразных компонентов, находящихся в равновесии с твердыми SrO и MgO, заключенными в эффузионную ячейку из Al_2O_3. Над SrO (тв.) обнаружены газообразные компоненты в следующем равновесном отношении (при 2100° K и энергии ионизации 50 *эв*): $I(Sr^+) : I(O_2)^+ : I(SrO)^+ = 300 : 36 : 1$; почти все кол-во Sr^+, судя по потенциалу появления, образовалось вследствие ионизации паров Sr (газ). Над MgO при т-ре 1950° K и 15 *эв* $Mg^+ : MgO^+ > 1000$; кривая потенциала появления Mg^+ показывает, что испарнется преимущественно Mg (газ). По масс-спектроскопич. данным рассчитаны теплоты сублимации $\Delta H°_{298}$ SrO и MgO 155,1 и $>149,4$ *ккал/моль* соответственно; колебательная и вращательная составляющие свободной энергии SrO (газ) и MgO (газ) вычислены из спектроскопич. констант низшего $^1\Sigma$ состояния. Из теплот сублимации SrO и MgO, теплот сублимации Sr и Mg (Brewer L., University of California radiation laboratory report UCRL-2854, 1955, Febr.), теплот образования твердых окислов (РЖХим, 1953, 6140) и энергии диссоциации O_2 (РЖХим, 1954, 49350) рассчитаны энергии диссоциации SrO (газ) и MgO (газ): $\Delta H_0 = 83,6 \pm 5$ *ккал/моль* или $D_0(SrO) = 3,6 \pm 0,2$ *эв* и $\Delta H_0 < 90$ *ккал/моль* или $D_0(MgO) < 3,9$ *эв*. Завышенные значения D_0, вычисленные ранее из данных по давлению паров SrO и MgO (см. пред. реф.), объясняются неправильными предположениями о составе газовой фазы: при расчете ошибочно принималось, что SrO (тв.) и Mg (тв.) испаряются преимущественно в виде SrO (газ) и MgO (газ). В. К.

24814. Теплота образования триметилстибина. Лонг, Сакман (The heat of formation of antimony trimethyl. Long L. H., Sackman J. F.), Trans. Faraday Soc., 1955, **51**, № 8, 1062—1064 (англ.)

Измерена теплота сгорания $Sb(CH_3)_3$ с помощью описанной ранее методики исследования самопроизвольно воспламеняющихся металлич. алкилов (РЖХим, 1956, 21922). Основным продуктом горения наряду с CO_2 и H_2O была четырехокись сурьмы. После введения поправок на неполноту сгорания (Sb_2O_3, металлич. Sb и углерод, кол-во которых определялось спец. методом анализа) теплота сгорания жидкого $Sb(CH_3)_3$ при постоянном давлении по ур-нию $Sb(CH_3)_3$ (жидк.)+ $+ 6^1/_4 O_2 \rightarrow {}^1/_2 Sb_2O_4 + 3CO_2 + 4^1/_2 H_2O$ (жидк.) найдена равной $698,0 \pm 3,1$ *ккал/моль*. Для введения поправки на теплоту гидратации Sb_2O_3 в бомбе потребовалось спец. эксперим. определение этой величины в калориметре для растворения, причем она найдена равной 2,9 *кал/г* Sb_2O_3. С учетом теплот образования CO_2, H_2O и Sb_2O_4 теплота образования $Sb(CH_3)_3$ при 25° по ур-нию $Sb + 3C$ (графит) $+ 4^1/_2 H_2 \rightarrow Sb(CH_3)_3$ (жидк.) найдена равной —1,4 *ккал/моль*. Из этой величины, теплоты испарения $Sb(CH_3)_3$ и металлич. Sb и теплоты образования свободного радикала CH_3— найдена средняя энергия связи Sb—CH_3 49,7 *ккал* при 25°. Т. Р.

24815. Энергии связи аммиака в хлоридах амминов кальция и бария. Уэндландт (The binding energy of ammonia in the calcium and barium chloride ammines. Wendlandt Wesley W.), Science, 1955, **121**, № 3135, 141—142 (англ.)

С помощью предложенного ранее метода (Katzin L. I., Ferraro J. R., J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 6040) рассчитаны энергии связи аммиака с металлич. катионом для амминов Ca и Ba $(NH_3)_8Cl_2$. Энергии решеток солей вычислялись по ф-ле: $U = 279,0\,(\rho/M)^{1/3} A_d \times$ $\times 1—0,345/R)$, где A_d — константа Маделунга, ρ — плотность, R — расстояние между ионами, равное $10^8/(3 \cdot 6,023 \cdot 10^{23}\,\rho/M)^{1/3}$. Энергия отрыва молекулы NH_3 от газообразного аммина равна $E = (U_a - U_b)/$ $/(b - a) + \Delta H$, где ΔH — теплота образования аммина, вычисленная по ур-нию Нернста, U_a и U_b — энергии решеток амминов с разным числом групп NH_3. Найдены значения E (*ккал*) для амминов: $Ca(NH_3)Cl_2$ 86,7; $Ca(NH_3)_2Cl_2$ 45,4; $Ca(NH_3)_4Cl_2$ 53,1; $Ca(NH_3)_8Cl_2$ 59,6; $Ba(NH_3)_8Cl_2$ 99,1. Г. Э.

24816. Протонное сродство фосфина в солях фосфония. Уэндландт (Proton affinity of phosphine in the phosphonium halides. Wendlandt Wesley), Science, 1955, **122**, № 3174, 831 (англ.)

Из цикла Габера — Борна рассчитано сродство фосфина к протону (P_{PH_3}) при 0° K $P_{PH_3} = U + Q_{PH_4X} -$ $- Q_{PH_3} + D_H + I_H + D_X - E_X - {}^5/_2 RT$, где U — энергия решетки PH_4X (X = Cl, Br и J), Q_{PH_4X} — теплота образования PH_4X, Q_{PH_3} — теплота образования PH_3, D_H — энергия диссоциации H_2, D_X — энергия диссоциации X_2, E_X — сродство галогена к электрону. При расчете принято, что кристаллы PH_4Cl и PH_4Br изоморфны PH_4J. Полученные значения P_{PH_3} равны соответственно для PH_4J 200 ± 10, PH_4Br 209 ± 21 и PH_4Cl 217 ± 22 *ккал*. Для NH_3 при принятых в этой работе значениях E_X получается $P_{NH_3} = 210 - 226$ *ккал*, т. е. столько же, как для PH_3. М. П.

24817. Симметрия второго возбужденного синглетного состояния бензола. Данн, Инголд (Symmetry of the second excited singlet state of benzene. Dunn T. M., Ingold C. K.), Nature, 1955, **176**, № 4471, 65—68 (англ.)

Согласно теоретич. расчетам второе возбужденное состояние молекулы бензола может иметь симметрию B_{1u} (Goeppert-Mayer, Sklar, J. Chem. Phys., 1938, **6**, 645), E_{2g} (Craig, Proc. Roy. Soc., 1950, **A200**, 474) или A_{2u} (Carr, Stücklen, J. Chem. Phys., 1939, **7**, 631; Hammond, Price, Teegan, Walsh, Disc. Faraday Soc., 1950, **9**, 53). Авторами проведен детальный анализ структуры спектра для каждого из этих возможных возбужденных состояний. Симметрия A_{2u} для второго возбужденного состояния отвергается, так как она предполагает поляризацию поглощения перпендикулярно плоскости кольца. Запрещенный переход на уровень B_{1u} может проявиться в спектре в сочетании с колебанием симметрии E_{2g} и должен содержать больцмановскую серию зависящих от т-ры полос, сдвинутую на 1100 *см*$^{-1}$ в длинноволновую сторону от главной серии и имеющую интенсивность в 15 раз меньшую при комнатной т-ре, чем главная серия полос поглощения. Для запрещенного перехода на уровень E_{2g} должна наблюдаться аналогичная больцмановская серия полос, но сдвинутая приблизительно на 1900 *см*$^{-1}$ и слабее главной серии более чем в 100 раз. Подобная серия слабых полос должна затеряться в коротковолновой части предыдущего электронного перехода ($A_{1g} \rightarrow B_{2u}$). Отсутствие заметной температурнозависимой серии в спектре паров бензола в области 2000 Å позволяет сделать выбор симметрии E_{2g} для второго возбужденного состояния молекулы бензола. Этот результат находится в согласии с расчетом по методу локализованных пар (см. вторую ссылку). В. Б.

24818. Температурная зависимость ультрафиолетового спектра поглощения нафталина в растворе. Пассерини, Росс (Temperature dependence of the ultraviolet absorption spectrum of naphthalene in solution. Passerini Riccardo, Ross Ian G.), J. Chem. Phys., 1954, **22**, № 6, 1012—1016 (англ.)

Получен УФ-спектр поглощения нафталина в области 3300—2400 А в интервале т-р от +60 до —185° в абс. спирте или в смеси $C_2H_5OH - CH_3OH$ (4 : 1). Авторы полагают, что синглетный переход в области 2900—3200 А является $A_g \rightarrow B_{2u}$-переходом; они относят полосы 31 230 и 32 180 *см*$^{-1}$ к переходам $0 \leftarrow 1$ и $1 \leftarrow 0$, а полосу 31 755 *см*$^{-1}$ к переходу $0 \leftarrow 0$, так что активная колебательная частота основного состояния равна 512 *см*$^{-1}$, а возбужденного состояния 432 *см*$^{-1}$. С ростом т-ры интенсивность полосы 31 230 *см*$^{-1}$ растет. Из температурной зависимости интенсивности полосы авторы подсчитали энергию колебательного уровня ν_1 (РЖХим, 1954, 19492) по ф-ле $\lg (f'/f) = \lg (f_0'/f_0) - \nu_1/2{,}303\, kT$ (1), $f' = f_0 \exp(-\nu_1/kT)$ (2), f' и f — силы осцилляторов, подсчитанные с помощью измеренных интенсивностей поглощения полос B' и B: f_0' и f_0 — истинные силы осцилляторов переходов $0 \leftarrow 1$ и $1 \leftarrow 0$. Из ур-ния (2) следует, что $\lg f'$ должен линейно зависеть от $1/T$, что и наблюдается в действительности. Сила осциллятора полосы B' найдена по ур-нию: $f = 4{,}31 \cdot 10^{-9} \times 2\int_0^{\nu_{макс}} \varepsilon d\nu$. Авторы нашли $f_0'/f_0 = 1{,}1 \pm 0{,}2$; $\nu_1 = 544 \pm 60$ *см*$^{-1}$. Величина ν' близка к величине 525 *см*$^{-1}$, равной расстоянию между полосами B' и A. Приведены данные по поглощению в области 2400—2900 А, отнесенному к переходу $B_{3u} \leftarrow A_g$. Положение полос колебательной структуры описывается ф-лой $34\,680 + 550p + 920q + 1430r$, где $(p, q) = (0, 0)$, $(0, 1)$ или $(1, 0)$; $r = 0, \ldots, 4$.

В. Я.

24819. Колебательный анализ спектра испускания коронена на основании предположения о запрещенном переходе. Сидман (Vibrational analysis of the emission spectrum of coronene as a forbidden transition. Sidman Jerome W.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 7, 1365—1366 (англ.)

Спектр испускания замороженного р-ра коронена в гептане при —180° состоит из большого числа очень узких полос (РЖХим, 1955, 15746). Первая полоса этого спектра 4261 А очень слаба и ее интенсивность зависит от выбора р-рителя. Аналог этой полосы наблюдается в спектре поглощения р-ра коронена в бензоле при комнатной т-ре при 4200 А. Согласно автору, из анализа колебательной структуры спектра в замороженном р-ре следует, что началом серий полос является дублет 4315—4328 А, а не первая полоса 4261 А. Поэтому полоса 4261 А интерпретируется им как 0—0 терм электронного перехода, который запрещен по симметрии. Ввиду того, что симметрия молекулы коронена, D_{6h}, такая же, как и молекулы бензола — в его спектре должны быть повторены все особенности спектра бензола (Sponer H., Teller E., Revs. Mod. Phys., 1941, **13**, 75). В этом случае интервал между полосами 4261 и 4315—4328 А соответствует неполносимметрич. колебанию симметрии E_g^+, с которым разрешен переход. Дублетный характер полосы 4315—4328 А обусловлен снятием вырождения колебания E_g^+ ввиду нарушения симметрии под влиянием р-рителя, из-за которого появляется и полоса 4261 А. В спектре можно выделить колебания 320 и 1400 см$^{-1}$ симметрии E_g^+, полносимметрич. колебания 640, 1190, 1320 *см*$^{-1}$.

В. Б.

24820. Спектры поглощения изомерных бутенов в далекой ультрафиолетовой области. Гари, Пиккетт (The far ultraviolet absorption spectra of the isomeric butenes. Gary Julia T., Pickett Lucy W.), J. Chem. Phys., 1954, **22**, № 4, 599—602 (англ.)

Получены спектры поглощения в области 45 000—64 000 *см*$^{-1}$ бутена-1 (I), *цис*-бутена-2 (II), *транс*-бутена-2 (III) и 2-метилпропена (IV) в парах. Спектры представляют наложение двух типов полос с разной структурой — широкой и интенсивной полосы, отвечающей электронному переходу $N \rightarrow V$ (с максимумом для I при 57 100, II при 57 000, III при 56 270, IV при 53 100 *см*$^{-1}$) и перекрывающихся с ней систем узких полос как с коротковолновой, так и длинноволновой стороны, отнесенных к электронному переходу $N \rightarrow R$ (ридберговы переходы). Положение первой полосы Ридберга (в I 53 390, во II 48 400, в III 49 470, в IV 49 750 *см*$^{-1}$) зависит от числа замещающих алкильных групп. При сопоставлении положения максимума широкой полосы с направлением дипольного момента молекул высказывается предположение, что при параллельности вектора дипольного момента и направления двойной связи требуется меньшая энергия для возбуждения электронного перехода, при перпендикулярном расположении — энергия возбуждения возрастает. На основе полученных значений ε (для всех соединений ε превосходит 10 000) приближенно вычислена сила осциллятора 0,39 для I; 0,59 для II; 0,32 для III, 0,39 для IV. Для всех соединений четко проявляющийся интервал между колебательными максимумами составляет 1500 *см*$^{-1}$, что отвечает валентным колебаниям двойной связи в возбужденном электронном состоянии. Во II, III и IV колебательная структура позволяет обнаружить и другие колебательные частоты, которые для II и III находятся в согласии с полученными из спектров комб. расс. и ИК-спектров, хотя и являются заметно пониженными (235, 700, 965, 1250, 1505, 1815, 2175, 2800 *см*$^{-1}$ для II и 170, 465, 695, 750, 850, 970, 1265, 1580, 1900, 2760 *см*$^{-1}$ для III). На основании рассмотрения симметрии молекул сделана попытка отнесения систем электронных полос и колебательной структуры.

Ю. Ш.

24821. Спектры поглощения некоторых изомеров гексенов в далекой ультрафиолетовой области. Гари, Пиккетт (The far ultraviolet absorption spectra of selected isomeric hexenes. Gary Julia T., Pickett Lucy W.), J. Chem. Phys., 1954, **22**, № 7, 1266—1267 (англ.)

Исследованы спектры поглощения гексена-1, *цис*-гексена-3, 2,3-диметилбутена-1 и 2,3-диметилбутена-2 в далекой УФ-области. Максимумы полос поглощения найдены соответственно при 56 110, 55 900, 53 200 и 53 500 *см*$^{-1}$. Подтверждается зависимость положения максимума поглощения от направления результирующего момента молекулы (см. пред. реф.). При дипольном моменте, равном нулю или направленном по связи C = C, максимум поглощения расположен при ~53 200—53 500 *см*$^{-1}$. Для молекул с моментом, направленным перпендикулярно связи C = C, максимум смещается в сторону больших частот.

В. А.

24822. О поглощении производных дифенила в ультрафиолетовой и видимой области. Грамматикакис (Remarques sur l'absorption des dérivés du diphényle dans l'ultraviolet moyen et le visible. Grammaticakis Panos), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 1, 59—61 (франц.)

Измерены спектры поглощения в 95%-ном спирте орто-, мета- и парапроизводных дифенила общей ф-лы $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot R$ с $R = C_6H_5$, NO_2, NH_2, $NHCOCH_3$ и $NHCOC_6H_5$. Приведены кривые поглощения. Сравнение с кривыми поглощения дифенила и стильбена показывает, что замещение атома водорода в дифениле вызывает такие же эффекты, как и замещение в бензоле.

Влияние замещения на спектр возрастает в порядке $o<м<n$ (аномальный орто-эффект) подобно тому, как это имеет место в производных бензола. Замещение в производных дифенила винильной группы на *n*-фениленовую вызывает смещение длинноволновой полосы поглощения к видимой области. Автор полагает, что влияние замещающих групп на спектр возрастает в следующем порядке: $CH_3<C_6H_5<CH=CH_2<$ $<\alpha$-$C_4H_3O_{(фурил)}$. Н. С.

24823. Ультрафиолетовый спектр поглощения *n*-аминосалициловой кислоты. Реккер (Le spectre d'absorption ultraviolet de l'acide *p*-amino-salicylique. Rekker R. F.), J. phys. et radium, 1954, 15, № 7—8—9, 620—622 (франц.)

Исследовались УФ-спектры поглощения салициловой, *n*-аминосалициловой (I), *n*-аминотиосалициловой и *n*-аминобензойной к-т в воде и спирте при pH 1,3—11,5 в области 2000—3200 А. Сильные изменения в спектрах в зависимости от pH объясняются диссоциацией фенольного гидроксила. При pH = 3,2 спектры в воде совпадают со спектрами в спирте. Полоса поглощения *B* 298 *мμ*, не зависящая от pH, отнесена к бензольному ядру, полоса *C* 230 *мμ* обусловлена сопряжением фенильной и карбоксильной групп, а появление в I полосы 265 *мμ* объясняется взаимодействием групп NH_2 и —COOH. Е. П.

24824. Спектроскопические исследования нитрозосоединений. Тарт (Recherches spectroscopiques sur les composés nitrosés. Tarte P.), Bull. Soc. chim. belges, 1954, 63, № 11—12, 525—541 (франц.)

Получены спектры поглощения в видимой области УФ- и в ИК-областях 1600 и 1100 $см^{-1}$ ряда нитрозосоединений в жидком и газообразном состояниях и в р-рах. У недимеризующихся хлорнитрозосоединений CCl_3NO, CH_3CCl_2NO, $(CH_3)_2(Cl)CNO$, $(CH_3)(C_2H_5)(Cl)CNO$, $(C_2H_5)_2(Cl)CNO$, $(CH_3)(Cl)(NO)CC(CH_3)_3$, $CH_2(CH_2)_2CH_2$-C(Cl)NO, $CH_2(CH_2)_3CH_2C(Cl)NO$ в жидком состоянии и р-рах в области 1600 $см^{-1}$ наблюдались две полосы поглощения $\nu_{N=O}$, отнесенные к двум поворотным изомерам, а в газовой фазе — только одна полоса. В области 1100 $см^{-1}$ наблюдается полоса ν_{CN}. В видимой области наблюдается максимум при $\sim$ 6500 А и ряд перегибов. Интервалы между отдельными перегибами составляют $\sim$1400 $см^{-1}$, что позволяет отнести эту полосу к группе N=O ($\nu_{N=O}$ в возбужденном состоянии принимается равной 1400 $см^{-1}$). В УФ-спектре наблюдаются максимумы у 3000 и 2050 А. В ИК-спектрах димеров нитрозосоединений: нитрозобензола, 2-метил-2-нитрозопропана, нитрозометана, 2-хлорметил-2-нитрозопропана и 2-хлор-3-метил-3-нитрозобутана наблюдаются полосы с пониженной частотой $\nu_{N=O}$ в области 1100—1300 $см^{-1}$. Понижение частоты колебаний групп N = O объясняется образованием димеров через группы N = O. При изменении агрегатного состояния кол-во полос и их частоты изменяются в зависимости от степени димеризации молекул и р-рителя. В диалкилнитрозаминах наблюдались большие изменения в спектре при изменении агрегатного состояния, связанные с наличием свободных или ассоциированных групп. В газовой фазе наблюдаются полосы мономеров в области 1500—1600 $см^{-1}$. В видимой области $\lambda_{макс}$ у мономеров этих соединений расположены при $\sim$ 7000 А, у C_6H_5NO при 7650 А; димеры не поглощают в этой области; у них наблюдается полоса $\sim$ 4000 А в УФ-области. В диметилнитрозамине (I) колебаниям $\nu_{N=O}$ в газе соответствует полоса 1490 $см^{-1}$, а в жидкости мономерам 1448 и димерам 1317 $см^{-1}$, в диэтилнитрозамине (II) соответственно 1489, 1441 и 1316, в ди-*н*-пропилнитрозамине (III) 1487, 1436 и 1310 $см^{-1}$, в диизопропилнитрозамине (IV) — 1485, 1430 и 1338 $см^{-1}$; в ди-*н*-бутилнитрозамине (V) 1486, 1437 и 1320 $см^{-1}$. Частота колебаний ν_{N-N} при переходе от газа к жидкости повышается: в I от 1018 к 1052 $см^{-1}$; II от 1052 к 1075; III от 1051 к 1073; V от 1053 к 1083. Полоса колебаний $\delta_{N-N=O}$ в жидкости находится: I 682; II 654; III 653; IV 649 и V 655 $см^{-1}$. Е. П.

24825. Электронные спектры некоторых ароматических соединений ртути. Леандри, Тундо (Electronic spectra of some aromatic mercury compounds. Leandri G., Tundo A.), J. Chem. Soc., 1954, Oct., 3377—3380 (англ.)

В целях выяснения характера влияния заместителя HgCl на сопряженные системы π-электронов исследованы УФ-спектры поглощения спиртовых р-ров следующих производных ртути: *n*-XC_6H_4HgCl, $(n$-$XC_6H_4)_2Hg$ (с X = H, CH_3 Cl, NO_2, NH_2), C_6H_5 — Hg-*n*-$C_6H_4NO_2$), димезитилртути, хлорида 2-тиенилртути, ди-2-тиенилртути и хлорида 2-фурилртути. Установлено, что введение HgCl в бензольное кольцо сказывается главным образом на положении и интенсивности полосы второго запрещенного синглетного перехода; последняя значительно усилена и смещена в длинноволновую область. При наличии в пара-положении заместителей сильно взаимодействующих с бензольным кольцом (NO_2 и NH_2) введение HgCl в кольцо проявляется также и на полосе первого синглетного перехода. В этом случае имеет место взаимодействие заместителей через кольцо. Избирательное влияние группы HgCl на полосу второго синглетного перехода объясняется тем, что соответствующий момент перехода направлен по оси молекулы, вдоль которой осуществляется взаимодействие HgCl с кольцом, в то время как момент перехода первой полосы перпендикулярен к оси молекулы. В случае тиенильных и фурильных производных, батохромный сдвиг у последних больше, что объясняется большей степенью сопряжения 2*p*-электронов O по сравнению с 3*p*-электронами S. В. А.

24826. Спектры производных *o*-карбоксиазобензола. Росс, Уорик (The spectra of *o*-carboxyazobenzene derivatives. Ross W. C. J., Warwick G. P.), Chemistry and Industry, 1955, № 26, 745—747 (англ.)

С помощью спектров поглощения исследована возможность образования водородных связей в N,N-дизамещенных 2-карбокси-4-аминоазобензола *o*-(COOH)-$C_6H_4N=NC_6H_5NR_1R_2$ (I). Обнаружено, что дихлорэтильное замещенное I не имеет полосы OH в р-ре, тогда как 3-карбоксиизомер имеет ИК-полосу 3600 $см^{-1}$, как и метиловый красный (РЖХим, 1955, 36710). Авторы предполагают, что в I образуется внутримолекулярная водородная связь (ВС) между α-атомом N азогруппы и гидроксильным атомом O карбоксильной группы. В УФ-спектре N,N-дихлорэтил-I в щел. р-ре наблюдается, как обычно у хлорэтил-4-аминобензолов, полоса азогруппы $\sim$ 400 *мμ*, а в кислом р-ре — хиноидная полоса $\sim$ 500 *мμ*; в нейтр. р-ре имеются полосы 470 и 410 *мμ*. Доля молекул с водородной связью в спирт. р-ре возрастает в порядке замещения $R_1=R_2=$ $=CH_2 \cdot CH_2Cl < R_1=C_2H_5$, $R_2=CH_2 \cdot CH_2Cl < R_1=R_2=$ $=CH_3$, т. е. в порядке возрастания основности α-атома азота, что подтверждает высказанное предположение об образовании ВС. Е. П.

24827. Изучение динитрофенилпротаминов с помощью спектров поглощения. Хасимото (Studies on DNP-protamines by means of the absorption spectra. Hashimoto Chieko), Bull. Chem. Soc. Japan, 1955, 28, № 6, 385—389 (англ.)

Сняты УФ-спектры поглощения 2,4-динитрофенола, 2,4-динитроанилина (I) и динитрофенил(ДНФ)произ-

водных глицина (II), аланина, валина, изолейцина, аргинина (III), серина, пролина (IV), глицилглицина (V), диглиглицина (VI), клупеина (VII) и сальмина (VIII). Приведены кривые поглощения, положения максимумов и ε. В спектре I обнаружены максимумы поглощения в области 347 и 262 *мμ*. Для всех ДНФ-производных моноаминокислот максимумы поглощения расположены ≈ у 360 и 265 *мμ*. В спектре III максимумы поглощения обнаружены у 357 и 275 *мμ*; в спектре IV — лишь 1 пик у 387 *мμ*, причем ε ($1{,}85 \cdot 10^4$) этого максимума выше, чем у ДНФ-моноаминокислот ($1{,}63$—$1{,}77 \cdot 10^4$). Спектры V и VI подобны спектрам II, но сдвинуты слегка в коротковолновую область и ε несколько ниже ($1{,}52 \cdot 10^4$). Делается вывод, что спектр ДНФ-производного аминокислоты определяется тем, какая аминогруппа (первичная, вторичная или третичная) связана с ДНФ-группой. Максимум поглощения более длинноволновой полосы поглощения батохромно сдвигался в ряду *первич-* < *вторич-* < *третич*-амины, в том же порядке возрастает ε. В спектре VII обнаружены 2 максимума поглощения у 357 и 262 *мμ*, у VIII — только один у 375 *мμ*. Это, по мнению автора, указывает на то, что концевым N-аминокислотным остатком VII является моноаминокислота, а у VIII — пролин. Эти выводы согласуются с данными, полученными другими методами (Ando и др., Bull. Chem. Soc. Japan, 1952, 25, 132; РЖХимБх, 1955, 11513). Исходя из значений ε для максимумов поглощения в спектрах VII и VIII и спектрах соответствующих ДНФ-аминокислот, занимающих положение концевых N-аминокислотных остатков, автор рассчитал мол. веса обоих протаминов, которые равнялись 6000—7000, что согласуется с ранее найденными значениями (РЖХимБх, 1955, 11513). О. Г.

24828. К вопросу о связи между строением и цветом органических соединений. Сообщение 3. Ультрафиолетовые спектры простейших органических соединений. Х а р х а р о в А. А., Тр. Ленингр. текстильн. ин-та, 1955, № 6, 91—98

Сопоставлены данные по положению главного максимума поглощения органич. соединений. Сообщение 2 см. РЖХим, 1955, 11099. Р. С.

24829. Спектры поглощения сопряженных свободных радикалов и активных сопряженных молекул. Т а н а к а, И н о в а к и, А к а б а н э （共軛遊離基乃至活性的な共軛分子の收吸スペクトル.（第1報）. 田中郁三，猪股秀一，赤松信久），日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1954, **75**, № 6, 608—613 (япон.)

Исследованы УФ-спектры поглощения продуктов термич. разложения бензола, толуола, *n*- и *o*-ксилолов, этилбензола, изопропилбензола и хлористого бензила. Пары в-в нагревались в кварцевой трубке до 1000°, после чего продукты р-ции переводились в оптич. кювету, обогреваемую до 700°, для прекращения образования продуктов полимеризации на стенках. По окончании р-ции спектр ее продуктов вновь фотографировался. Это делалось для того, чтобы путем сравнения выделить в спектрах полосы неустойчивых свободных радикалов. В условиях опыта из толуола получаются антрацен, стирол и бензол; из *o*- и *n*-ксилолов — антрацен, *o*- и *n*-метилстиролы, стирол, толуол и бензол; из этилбензола и изопропилбензола — стирол; из хлористого бензола — антрацен и стирол. В числе неустойчивых продуктов обнаружен *n*-хинодиметан, которому приписаны полосы 2740—2770 А, наблюдающиеся в спектрах поглощения продуктов термич. разложения *n*-ксилола, что доказывается путем добавления к смеси иода, в результате чего образуется α, α'-*n*-ксилилдииодид. Такая же полоса поглощения наблюдается в спектре поглощения *n*-хинона. Аналог другой полосы, характерной для *n*-хинона (при 4450 А), не обнаружен. Авторы полагают, что указанная полоса *n*-хинона связана с возбуждением неподеленных электронов кислорода и должна поэтому отсутствовать в спектре поглощения бирадикала *n*-хинодиметана. Высказано предположение, что образование стирола (и метилстиролов) происходит при взаимодействии радикала бензила (или метилбензилов) с радикалом CH_3: $C_6H_5\dot{C}H_2 + \dot{C}H_3 \rightarrow C_6H_5CH{=}CH_2 + H_2$ В. А.

24830. Спектры поглощения внутрикомплексных соединений никеля и меди. Б а с у, Ч а т т е р д ж и (Absorption spectra of copper and nickel chelates. B a s u S a d h a n, C h a t t e r j e e K u m a r K r i s n a), Naturwissenschaften, 1955, **42**, № 14, 413 (англ.)

Исследованы спектры поглощения внутрикомплексных соединений никеля и меди с ацетонилацетоном (I), ацетоуксусным эфиром (II) и салицилальдегидом (III). Полученные данные подтверждают приписываемые им ф-лы строения (Martell, Calvin, Chemistry of Metal Chelates Compounds, N. Y., 1952). В спектре I полоса енольной формы I 265 *мμ* смещена до 295 *мμ*, что согласуется с наличием сопряжения, как в структуре типа I (между π-связью CuO и связями C = C и C = O), в то время как в спектре II полоса I 265 *мμ* смещена в сторону коротких волн (245 *мμ*), что объясняется уменьшением сопряжения двойных связей енольной формы II при комплексообразовании. В спектре III имеется новая полоса 380 *мμ*, отсутствующая у органич. аддента и появляющаяся за счет смещения электронной пары кислорода к меди. Аналогичная картина наблюдается в спектрах поглощения комплексов никеля. Наблюдения авторов не подтверждают ранее отмеченной связи между положением длинноволновой полосы поглощения и прочностью комплексного соединения (РЖХим, 1956, 12122). В. А.

24831. О спектрах поглощения, обусловленных ионами меди. К л и м о в с к а я Л. К., Т у р к е в и ч В. В., Доповiдi та повiдомлення Львiвськ. ун-та, 1955, вип. 5, ч. 2, 77—78 (укр.)

Исследованы спектры поглощения солей Cu и медьсодержащих минералов в интервале 200—1200 *мμ*. Кривые поглощения Cu^{2+} имеют два максимума, один в видимой области и другой — в ИК-области, но у отдельных минералов, в зависимости от кристаллич. структуры и параметров решетки, наблюдаются сдвиги кривых поглощения. Сдвиг симбатен размерам элементарной ячейки. Н. Т.

24832. Люминесценция кристаллов при низких температурах. VII. Переход $T \rightarrow S$ в бензоле. П е с т е й, П е с т е й (Luminescence de cristaux aux basses températures. VII. Transition $T \rightarrow S$ du benzène. P e s t e i l P a u l, P e s t e i l L o u i s e), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 20, 1987—1989 (франц.)

Исследован спектр фосфоресценции кристаллич. C_6H_6 при 20° К. Спектр состоит из ряда узких полос, наиболее коротковолновая из которых имеет частоту 28 968 *см*$^{-1}$. Следующие полосы отстоят на 225, 450, 469, ... *см*$^{-1}$. Поскольку эти частоты не могут быть интерпретированы как колебания молекулы бензола или кристаллич. решетки, авторы высказывают предположение, что частота чисто электронного перехода смещена на 1606 *см*$^{-1}$ в коротковолновую сторону от первой наблюдаемой полосы и имеет значение 30 574 *см*$^{-1}$. При этом предположении все наблюдаемые в спектре частоты удается интерпретировать как комбинации ограниченного числа колебательных частот. Отсутствие полос на участке 1600 *см*$^{-1}$, аналогичное наблюдавшемуся ранее в спектрах ароматич. кетонов (РЖХим, 1955, 33826), объясняется смещением потенциальной

кривой возбужденного состояния при низких т-рах. Сообщение VI см. РЖХим, 1955, 42377. П. Ф.

24833. Люминесценция кристаллов при низких температурах. VIII. Переход $T \to S$ в гексахлорбензоле при 90° К. Змерли, Пестей (Luminescence de cristaux aux basses températures. VIII. Transition $T \to S$ de l'hexachlorobenzène à 90° K. Zmerli Adnan, Pesteil Paul), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 23, 2217—2219 (франц.)

Исследован спектр фосфоресценции кристаллич. C_6Cl_6 при т-ре 90° К. Спектр состоит из двух частей: коротковолновой (A, 410—440 *мμ*) и длинноволновой (B, 440—485 *мμ*), отличающейся от спектра, наблюдаемого при 20° К (РЖХим, 1955, 42377) лишь смещением в коротковолновую сторону на $\sim$210 *см*$^{-1}$ и бо́льшей шириной полос. Наиболее коротковолновая полоса системы A имеет частоту 24 350 *см*$^{-1}$ (частота чисто электронного перехода) и смещена от первой полосы системы B (22 785 *см*$^{-1}$) на 1565 *см*$^{-1}$. Проведенный ранее анализ колебательной структуры спектров фосфоресценции ароматич. кетонов (РЖХим, 1955, 28276, 33826) и бензола (см. пред. реф.) показывает, что в этих случаях чисто электронный переход также смещен в коротковолновую сторону от первой наблюдаемой полосы на $\sim$1600 *см*$^{-1}$. Смещение спектра при изменении т-ры интерпретируется как результат смещения потенциальной кривой возбужденного состояния. П. Ф.

24834. Люминесценция кристаллов при низких температурах. IX. Переходы $T \to S$ в бензоле. Пестей, Змерли, Пестей (Luminescence de cristaux aux basses températures. IX. Transitions T → S du benzène. Pasteil Paul, Zmerli Adnan, Pesteil Louise), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 1, 29—31 (франц.)

В развитие предыдущей работы (РЖХим, 1956, 24832) исследован спектр фосфоресценции кристаллич. бензола при 20° К в интервале 2700—3200 А, где расположена вторая система полос, сходная по колебательной структуре с изученной ранее более длинноволновой системой. Первая полоса этой системы имеет частоту 37 118 *см*$^{-1}$. Частота чисто электронного перехода так же, как и в длинноволновой системе полос, предполагается смещенной в коротковолновую сторону на 1606 *см*$^{-1}$ и равной 38 724 *см*$^{-1}$. В спектре наблюдается несколько полос, отсутствующих в спектре, изученном ранее; из них две интенсивные полосы смещены в длинноволновую сторону от первой полосы на 525 и 619 *см*$^{-1}$. Предлагается интерпретация наблюденных полос и симметрии соответствующих колебаний. На основании анализа колебательной структуры предполагается, что две наблюдаемые системы полос фосфоресценции соответствуют переходам с двух триплетных уровней, обладающих симметрией $^3B_{2u}$ и $^3E_u^-$. Последний уровень расположен близко к синглетному уровню $^1B_{2u}$. Расстояние между триплетными уровнями составляет $\sim$8200 *см*$^{-1}$, что соответствует полосе поглощения, наблюдаемой в близкой ИК-области. П. Ф.

24835. Спектры флуоресценции ароматических кристаллов при низких температурах. Пестей, Барбарон (Spectres de fluorescence de cristaux aromatiques aux basses températures. Pesteil Paul, Barbaron Marc), J. phys. et radium, 1954. **15**, № 2, 92—98 (франц.)

Сводка работ авторов (РЖХим, 1955, 11100, 11101). М. В.

24836. Об основных колебаниях сероводорода. Гамо (Sur les vibrations fondamentales de l'hydrogène sulfuré. Gamo Itaru), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 14, 871—872 (франц.)

В предыдущей работе автора (J. Chem. Phys., 1950, **18**, 1412) были определены нормальная частота ω_1 и постоянные ангармоничности x_{11}, x_{12}, x_{13} молекулы H_2S. С помощью ф-лы $x_{ik}^{(i)} = (\omega_i^{(i)}\omega_k^{(i)}/\omega_i\omega_k)\,x_{ik}$ (верхний индекс относится к D_2S) и правила произведений величины $x_{11}^{(i)}, x_{12}^{(i)}, x_{13}^{(i)}$ определяются в функции одной неизвестной нормальной частоты $\omega_1^{(i)}$. Последняя определяется из ф-лы для основной частоты $\nu_1^{(i)} = \omega_1^{(i)} + 2x_{11}^{(i)} + (1/2)\,x_{12}^{(i)} + (1/2)\,x_{13}^{(i)}$. Частота $\nu_1^{(i)}$ хорошо известна из опыта. Далее из правила произведений определены $\omega_2^{(i)}$ и $\omega_3^{(i)}$, а затем $\nu_2^{(i)}$ и $\nu_3^{(i)}$. При найденных значениях нормальных частот определены силовые постоянные квадратичной потенциальной функции. Результаты расчета следующие (при $\angle$ HSH = 92°20′): H_2S ω_1 (A_1) 2714, ω_2 (A_1) 1215, ω_3 (B_1) 2732; ν_1 2611, ν_2 1183, ν_3 2625. Соответствующие частоты D_2S: 1946; 872; 1960; 1891,6; 859; 1908 *см*$^{-1}$. Силовые постоянные (10^5 *дн/см*), SH 4,269; SH, SH — 0,042; k(HSH)/r 0,427; k(SH, HSH)/r 0,150. М. К.

24837. Силовые постоянные замещенных германов. Часть I. GeH_3Cl и GeD_3Cl. Кришнамачари (Force constants for substituted germanes. Part I. GeH_3Cl and GeD_3Cl. Krishnamachari S. L. N. G.), Indian J. Phys., 1955, **29**, № 3, 147—150 (англ.)

По эксперим. значениям частот колебаний GeH_3Cl A_1 2121,1; 847,7; 422,6; E 2129,4; 874,6; 604,1 *см*$^{-1}$ определены силовые постоянные (10^5 *дн/см*): GeCl 2,545; GeH 2,648; GeH, GeH 0,0063; HGeH—(HGeH, HGeH) 0,1793; HGeCl — (HGeCl, HGeCl) 0,2308; (HGeH, HGeH) + (HGeCl, HGeCl) 0,0341; (HGeH, HGeCl) 0,0250; (GeCl, HGeH) — (GeCl, HGeCl)— 0,0200. Эта система силовых постоянных использована для расчета частот колебаний GeD_3Cl (наблюденные частоты в скобках): A_1 1505 (1520), 613 (614), 419 (421); E 1520 (1530), 623 (630), 439 (434). М. К.

24838. Типы колебаний хлороформа, метилхлорида и метиленхлорида (нормальные типы деформационных колебаний водорода). Накагава (クロロホルム, メチルクロリド, メチレンクロリドの分子振動型について.(水素原子變角振動の振動型について). 中川一朗), 日本化學雑誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1954, **75**, № 5, 535—540 (япон.)

Произведен расчет частот и формы колебаний молекул CH_3Cl, CH_2Cl_2 и $CHCl_3$. Помимо силовых постоянных, являющихся одинаковыми для всех трех молекул, была введена силовая постоянная k, учитывающая отталкивание атомов водорода и хлора: k = 0,05; 0,10; 0,20·10^{-11} *дн·см*. Расчет формы приводит к следующей характеристике колебаний: $CHCl_3$ 3030 *см*$^{-1}$ вал. CH; 672 *см*$^{-1}$ не может рассматриваться как чисто валентное колебание C — Cl и имеет значительную примесь деформационного колебания; 363 *см*$^{-1}$ симм. (A_1) деф. кол. атомов Cl; 1217, 261 *см*$^{-1}$ вырожденные (E) деф. кол. углов ClCCl; 760 с большей точностью, нежели 672 *см*$^{-1}$, может рассматриваться как валентное колебание Cl; CH_2Cl_2: колебания 1429, 1155, 1266, 899 *см*$^{-1}$ являются чистыми деформационными колебаниями углов HCH, HCC, слабо взаимодействующими с колебаниями других координат; 283 — частота колебаний угла ClCCl, 704 и 736 *см*$^{-1}$ валентно-деформационные колебания C — Cl и ClCCl; CH_3Cl: колебания отличаются высокой характеристичностью формы, 2966, 3042 *см*$^{-1}$ вал. кол. CH; 1355, 1455, 1015 *см*$^{-1}$ деф. кол. CH_3; 732 *см*$^{-1}$ колебание CCl. Исследование формы колебаний приводит к выводу, что колебания молекул, содержащих водород, можно подразделить на две группы: 1) валентные и деформационные колебания с участием атома водорода и 2) колебания скелета молекулы, состоящего из

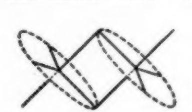
других, более тяжелых атомов. Если взаимодействие между колебаниями обеих групп невелико, то для расчета колебаний сложных молекул возможно применение приближенного расчетного метода, в котором обе группы колебаний рассматриваются раздельно. М. К.

24839. Инфракрасный спектр SCl_2. Барроу (The infrared spectrum of sulfur dichloride. Barrow Gordon M.), J. Phys. Chem., 1955, **59**, № 9, 987—988 (англ.)

Исследован ИК-спектр SCl_2 в жидкой и газовой фазах. Получены следующие частоты (в *см*$^{-1}$, в скобках—отнесение): для жидкой фазы 208 (ν_2), 514 (ν_1), 535 (ν_3), 719 ($\nu_1 + \nu_2$), 761 ($\nu_1 + \nu_3$), 1027 ($2\nu_1$), 1237 ($2\nu_1$), 1416 ($2\nu_1 + 2\nu_2$); сильная полоса поглощения в газовой фазе при 525 *см*$^{-1}$ отнесена к основной частоте валентного колебания. Принимая основные частоты валентного колебания в газовой фазе равными 525, 504 и 200 *см*$^{-1}$, угол SCl_2 в 103° и потенциальную функцию вида $2V = k[(\Delta r_1)^2 + (\Delta r_2)^2] + k_\alpha (r_0 \Delta\alpha)^2 + k_2 [\Delta r_1 + \Delta r_2] r_0 \Delta\alpha$, автор вычислил силовые постоянные (10^5 *дн/см*); $k = 2{,}46$, $k_\alpha = 0{,}30$ и $k_2 = 0{,}16$. М. П.

24840. Спектры и строение карбонилов кобальта. Фридел, Уэндер, Шафлер, Стернберг (Spectra and structures of cobalt carbonyls. Friedel R. A., Wender I., Shufler S. L., Sternberg Heinz W.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 15, 3951—3958 (англ.)

При помощи УФ- и ИК-спектров поглощения в области 2—24 μ, а также протонного магнитного резонанса исследовалось строение $HCo(CO)_4$ (**I**), $DCo(CO)_4$ (**II**), $[Co(CO)_4]^-$ (**III**), $Co_2(CO)_8$ (**IV**) и $Co_4(CO)_{12}$ (**V**). В ИК-спектре **I** наличие одной полосы вал. кол. CO у 2049 *см*$^{-1}$ и перегиба при 2066 *см*$^{-1}$ свидетельствуют о структуре, промежуточной между тетраэдрич. (подобной $Ni(CO)_4$) со слабой связью Co ... H и пирамидальной C_{3v} со связью COH по оси пирамиды. Бипирамидальные структуры с симметрией C_{2v} (две связи CoCO и CoH в экваториальной плоскости и две связи CoCO по оси) или C_{3v} (3 связи CoCO в экваториальной плоскости, связи CoCO и CoH по оси) отвергаются, так как при них число частот валентных колебаний должно быть гораздо больше. Полоса OH в спектре отсутствует из-за слабой связи атома H с двумя атомами O. Описанное строение подтверждается также данными протонного магнитного резонанса. Полосы **I** 548 и 704 *см*$^{-1}$ приписаны деф. кол. Co — C — O и вал. кол. Co — C. В **II** отмечено появление новой полосы у 599 *см*$^{-1}$. В УФ-спектре в области 2600—4000 A полос поглощения нет. В ИК-спектре **III** наблюдалась одна карбонильная полоса у 1883 *см*$^{-1}$ и сильная полоса деф. кол. Co—C—O у 555 *см*$^{-1}$, так что **III** имеет тетраэдрич. структуру. Понижение частоты карбонильной связи до 1883 *см*$^{-1}$ в **III** объясняется тем, что из 4 связей Co — C 3,5 являются двойными и 0,5 — ординарной и порядок связей равен Co — C 1,87, C — O 2,13. В ИК-спектре **IV** наблюдается тройная полоса у 2053 *см*$^{-1}$ и одиночная у 1876 *см*$^{-1}$ и найден химический сдвиг $\delta = -1{,}55 \pm 0{,}20$ (по сравнению с H_2O). Такое сильно отрицательное значение указывает на то, что плотность электронов у H больше, чем в обычных связях OH или CH. Авторы заключают, что имеется слабая связь Co ... H такого же характера, как в гидридах металлов. При прочной связи CoH должно было бы иметь место расщепление резонанса на $2I_{Co} + 1 = 8$ компонент, но такого расщепления не наблюдается. Эти полосы приписаны внешним и мостиковым карбонильным группам **IV**. В этой молекуле две треугольные бипирамиды соединены в *транс*-конфигурацию (см. рис.) с двумя мостиковыми группами CO. Повышенное значение частоты мостиковой группы CO в **IV** авторы связывают с напряжением кольца. В УФ-спектре **IV** наблюдаются две полосы поглощения у 2800 и 3500 A. Полоса 2800 A также указывает на наличие мостиковой связи в **IV**. В **V** частота 1873 *см*$^{-1}$ приписана мостиковой связи, а 2030 и 2058 *см*$^{-1}$—внешним карбонильным группам. Кол-во карбонильных концевых групп в два раза превышает кол-во мостиковых групп. Е. П.



24841. Диссоциация пентакарбонила железа в некоторых аминах. Стернберг, Фридел, Шафлер, Уэндер (The dissociation of iron pentacarbonyl in certain amines. Sternberg Heinz W., Friedel Robert A., Shufler S. Leonard, Wender Irving), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 10, 2675—2677 (англ.)

В связи с исследованиями механизма катализа карбонилами исследовано взаимодействие $Fe(CO)_5$ (**I**) с аминами. Подтверждено предположение о диссоциации $2Fe(CO)_5 \rightleftarrows Fe(CO)_6^{2+} + Fe(CO)^{4-}$ с сольватацией ионов молекулами амина. При растворении **I** в пиперидине исчезают характерные для **I** полосы C≡O в ИК-спектре при 2022 и 2000 *см*$^{-1}$ и появляются новые полосы при 1898 и 2016 *см*$^{-1}$, которые по аналогии с карбонилами Co и Cr приписываются $Fe(CO)_4^{2-}$ и $Fe(CO)_6^{2-}$. Проведенные измерения электропроводности р-ров **I** в аминах разного строения показывают, что ионизация **I** зависит от двух факторов: наличия неподеленной электронной пары атома N для нейтрализации заряда и образования связей (полярный эффект) и наличия у атома N объемистых заместителей, которые могут препятствовать этой паре вступить в р-цию (стерический эффект). Наличие сольватации подтверждается тем, что при обработке **I** моно- и диметиламином его вес увеличивается на 4—5 молей амина на 1 моль **I**. Взаимодействие р-рителя с **I** заключается, по мнению авторов, в переносе положительного заряда от Fe к N. Предполагается, что механизм диссоциации **I** включает стадию образования многоядерных комплексов строения

$$(CO)_4Fe \overset{CO}{\underset{CO}{\diamond}} Fe(CO)_4$$

А. Р.

24842. Инфракрасные спектры некоторых соединений, содержащих пентацианоферроатную или -ферриатную группу. Херингтон, Кинастон (The infrared spectra of some compounds containing the pentacyanoferrate group. Herington E. F. G., Kynaston W.), J. Chem. Soc., 1955, Oct., 3555—3556 (англ.)

Исследованы ИК-спектры следующих соединений (в скобках найденные частоты группы CN, *см*$^{-1}$): $Na_3[Fe(CN_5)NH_3] \cdot 6H_2O$ (2036); $Na_2[Fe(CN_5)NH_3] \cdot H_2O$ (2043); $Na_3[Fe(CN)_5H_2O] \cdot H_2O$ (2126); $Na_2[Fe(CN)_5 \cdot H_2O]$ (2120); $Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$ (**I**) (2152). Отмечено, что соединения Fe^{II} дают в спектрах полосы с полушириной ~70 *см*$^{-1}$, соединения Fe^{III} — с полушириной ~35 *см*$^{-1}$; кроме того, интенсивность полос в первом случае в 2 раза больше, т. е. положение, форма и интенсивность полос группы CN в области 2000 *см*$^{-1}$ определяются формальным зарядом атома Fe и не зависят от формального заряда всего аниона. На основании данных, полученных для **I**, частота поглощения которого сдвинута в коротковолновую сторону по сравнению с частотой группы CN в других исследованных соединениях, авторы предполагают, что **I** существует в форме, промежуточной между $[(CN)_5Fe - N \equiv O]^{2-}$ и $[(CN)_5Fe = N = O]^{2-}$. Это приводит к появлению полосы поглощения группы N—O, промежуточной между

частотами двойной и тройной связей. Кроме частот группы CN при 2043 и 2120 $см^{-1}$, отмечены также полосы 3400 и 1617 $см^{-1}$, отнесенные к колебаниям группы OH, а в спектрах соединений, содержащих NH_3, кроме полос OH, имеются сильные полосы поглощения при 3360, 3290 и 1614—1630 $см^{-1}$, отнесенные к колебаниям группы NH. М. П.

24843. Инфракрасный спектр и структура низкотемпературных кристаллических фаз HCl, HBr и HJ. **Хорниг, Осберг** (Infrared spectrum and the structure of the low-temperature phases of crystalline HCl, HBr, and HJ. Hornig D. F., Osberg W. E.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 4, 662—670 (англ.)

Получены ИК-спектры поглощения низкотемпературных кристаллич. фаз HCl, HBr и HJ в области 300—4000 $см^{-1}$ при т-рах до —210° (ниже точки фазового перехода 98,4° K у HCl, 89° K у HBr и 70° K у HJ). При —205° C в спектре HCl наблюдались частоты основных колебаний у 2704 и 2746 $см^{-1}$, в спектре HBr у 2404 и 2438 $см^{-1}$ и в спектре HJ у 2120 $см^{-1}$. В области низких частот полосы поглощения расположены (в $см^{-1}$): HCl 315, 496 и 650; HBr 400 и 575. Некоторые полосы у 2000—3000 $см^{-1}$ рассматриваются как составные тона основных колебаний и деформационных колебаний кристаллич. решетки. Авторы делают вывод, что при —205° C HCl и HBr образуют антипараллельные зигзагообразные цепи, в которых молекулы связаны между собой водородными связями, а углы между соседними молекулами составляют ~90°, что соответствует данным для HF (РЖХим, 1955, 5207). Предпринята попытка расчета силовых постоянных. Приведены кривые поглощения. Е. П.

24844. Инфракрасные спектры N-ацетил-α-аминокислот и азлактонов. **Михель, Шлеппингхофф** (Infrarotspektren von N-Acetyl-α-aminosäuren und Azlactonen. Micheel Fritz, Schleppinghoff Bernhard), Chem. Ber., 1955, **88**, № 6, 763—766 (нем.)

Изучаются характеристич. ИК-полосы в спектрах N-ацетил-α-аминокислот (**I**) (N-ацетил-глицина, N-ацетил-DL-аланина, N-ацетил-DL-валина, N-ацетил-L-лейцина, N-ацетил-DL-фенилаланина, O,N-диацетил-L-тирозина, N-ацетил-L-тирозина, N-ацетил-DL-триптофана, N-ацетил-L-глутаминовой к-ты, N-ацетил-L-метионина, N-хлорацетил-DL-серина, N-ацетилглицилглицина) и азлактонов (**II**), оксазолонов 2-фенил-4-бензаль-, 2-метил-4-бензаль-,2-фенил-4-*о*-оксибензаль-,2-метил-4-оксибензаль-, 2-фенил-4-*п*-оксибензаль-, 2-фенил-4-*о,п*-диоксибензаль-, 2-фенил-4-*п*-окси-*м*-метоксибензаль-, 2-метил-4-*п*-окси-*м*-метоксибензаль-,2-фенил-4-*м*- и *о*-нитробензаль-, 2-фенил-4-метилен-, 2-фенил-4-фурфураль-, 2-фенил-4-циннамаль-, 2-фенил-4-бензил-. В **I** имеется частота 3350 $см^{-1}$, отсутствующая у свободных аминокислот и относящаяся к группе N—H. У триптофана эта полоса смещена на 60 $см^{-1}$ в сторону коротких волн, что объясняется его циклич. структурой, у N-ацетилглутаминовой к-ты обнаружены две частоты 3260 и 3100 $см^{-1}$. В **I** также имеется частота 2500 $см^{-1}$. Карбонильная полоса C=O в **I** расположена в области 1700—1720 $см^{-1}$, а частота C=O N-ацетильной группы между 1595—1625 $см^{-1}$. Это понижение объясняется влиянием группы NH. В спектре O,N-диацетилтирозина имеется полоса 1780 $см^{-1}$, относящаяся к колебанию C=O O-ацетильной группы. Кроме отмеченных полос, в **I** найдены частоты 1225 и 1275 $см^{-1}$ (деф. кол. N-ацетильной группы) и в области 620—750, 710—910 $см^{-1}$, которые не наблюдаются у ди- и трипептидов. У ненасыщ. **II** R'CH=CCOOC(R")=N между 1600—1850 $см^{-1}$ наблюдаются 4 частоты, положение которых меняется в зависимости от ароматич. заместителя R'. Наиболее интенсивная полоса ~ 1800 $см^{-1}$ относится к группе C=O лактона. Менее интенсивны полосы 1650 и 1750 $см^{-1}$. Если R' имеет в орто-положении оксигруппу, все три частоты понижаются на 80 $см^{-1}$, что объясняется образованием водородных связей. Для насыщ. **II** характерны две интенсивные полосы 1815 и 1825 $см^{-1}$ при отсутствии полосы 1750 $см^{-1}$ и наблюдаются также полосы 1650 и 1605 $см^{-1}$. Ю. Е.

24845. Структура промежуточных веществ при образовании угля из органических соединений. Инфракрасные и ультрафиолетовые спектры. **Хаджи** (La structure des intermédiaires dans la formation du carbone partir des composés organiques. Leurs spectres infrarouges et ultraviolets. Hadži Dušan), J. phys. et radium, 1954, **15**, № 3, 194—196 (франц.)

С помощью ИК- и УФ-спектров исследована пирогенизация углеводородов в отсутствие кислорода. ИК-спектры асфальтенов, получаемых из разных органич. соединений, сходны. В области 3 μ обнаружены полосы 3,3; 3,43; 3,5 μ (вал. кол. CH). В области 6 μ наблюдались многочисленные полосы двойных связей и деф. кол. C—H. В области 11—15 μ наблюдаются полосы 13,2; 12,2; 11,2 μ [γ(C—H)]. Автор полагает, что эти пики обусловлены наложением ряда полос, принадлежащих различным полициклич. системам. В молекулах асфальтенов имеется несколько полициклич. систем, соединенных простыми связями (как, напр., в динафтиле). Поглощение при 13,2 μ характерно для ортозамещенного бензольного кольца, либо для монозамещенного кольца или для полициклич. системы, в которой одно кольцо имеет две внешние двойные связи; поглощение при 12,2 μ характерно для системы типа фенантрена. В спектрах асфальтенов, полученных из нафталина, относительная интенсивность трех полос такая же, как в асфальтенах, полученных при пиролизе поливинилхлорида. У асфальтенов, полученных из антрацена и бензола, наблюдается другое распределение интенсивностей. Полоса 12,2 μ в случае производных антрацена слабая, полоса 13,2 μ особенно интенсивна в случае дифенила и его гомологов. В УФ-области наблюдается отличие в спектрах асфальтенов, полученных из поливинилхлорида и нафталина. Наличие интенсивного поглощения при 260 mμ указывает на то, что асфальтены содержат ароматич. системы колец, не конденсированных друг с другом. Н. К.

24846. Исследование инфракрасных спектров аконитина, дельфинина и их алкаминов. **Натх** (A study of infra-red spectra of aconitine, delphinine and their alkamines. Nath Bhola), J. Indian Chem. Soc., 1955, **32**, № 2, 75—78 (англ.)

Исследуются ИК-спектры аконитина (**I**), дельфинина (**II**), аконина (**III**) и дельфонина (**IV**). Во всех соединениях наблюдается полоса группы OH, участвующей в водородной связи 3,03 μ; в **I** и **II** соответственно полосы 5,95 и 5,89 μ (C=O или несопряженная C = C), в **III** **IV** соответственно полосы 6,02 и 6,04 (несопряженная C = C); во всех соединениях — полоса алифатич. эфирной группы 9,10—9,17 μ. Кроме этого у **I** имеются отсутствующие у других в-в полосы 9,62; 8,77 и 7,69 μ. По полученным ранее данным (Jacobs, Sato, J. Biol. Chem., 1949, **180**, 133, 479), имеющаяся в **II** группа OH присоединена к третичному углеродному атому рядом с кислородом, связанным со вторичным углеродным атомом. Это облегчает образование внутримолекулярной водородной связи по типу *A* (см. рис.), которое и подтверждается для **II** наличием полосы 3,03 μ при отсутствии деформационных полос свободных групп OH (9,10 и 7,69 μ). У **II** в водородной связи участвует одна группа OH. Две другие свободные группы OH, имеющиеся в **I**, обусловливают появление полос 9,62

и 7,69 μ. **III** и **IV** получены из **I** и **II** с $LiAlH_4$. В их спектрах, несмотря на отщепление бензоильной группы, сохраняется указанная выше частота водородной связи. Это указывает, что кислород (у вторичного атома С) является донором электронов, а группа OH у третичного атома С — акцептором электронов как до, так и после гидролиза. Отмечается большое сходство спектров **I** и **II**, что указывает на близкое строение этих соединений и соответствует их хим. поведению и ботанич. происхождению. Ю. Е.

24847. **Инфракрасные спектры углеводов. Часть IV. Характеристика производных фуранозы. Баркер, Стивенс** (Infra-red spectra of carbohydrates. Part IV. Characterisation of furanose derivatives. Barker S. A., Stephens R.), J. Chem. Soc., 1954, Dec., 4550—4555 (англ.)

В продолжение предыдущих работ (Сообщение II, III, РЖХим, 1955, 28780, 34320), посвященных использованию области 700—1000 *см*$^{-1}$ в ИК-спектрах для идентификации строения различных сахаров, получены ИК-спектры тетрагидрофурана, тетрагидрофурфурилового спирта, этил-α-D-глюкофуранозида, этил-β-D-глюкофуранозида, 3,6-ангидросорбитола, 1,4-ангидро-D-маннитола; **2,3,5,6-тетра**-O-ацетил- и метил-α-D-маннофуранозидов, метил-D-фруктофуранозида, инулина, O-α-D-глюкопиранозил-(1 → 2)-O-β-фруктофуранозил-(1 → 2)-β-D-фруктофуранозида, левана, O-α-D-глюкопиранозил-(1 → 2)-O-β-D-фруктофуранозил-(6 → 2)-β-D-фруктофуранозида, метил-D-рибофуранозида, 2,5-ди-O-метил- и 1,4-3,6-ди-ангидро-D-маннитолов, 1,4-3,6-диангидросорбитолов, 2-деокси- и 3,6-ангидро-D-глюкофуранозов, D-глюкоронофуроно-6 → 3-лактона, метил-3,6-ангидроманнофуранозида, 3,6-ангидро-2-деокси-, 3,6-ангидро-2-деокси- и метил-α-D-глюкопиранозидов, 3,6-ангидро-, 3,6-ангидро-2-O-метил-, 3,6-ангидро-2,4-ди-O-метил- и метил-α-D-маннопиранозидов, 3,6-ангидро-, 3,6-ангидро-2,4-ди-O-метил- и метил-β-D-маннопиранозидов, 3,6-ангидро-, 3,6-ангидро-2-деокси- и метил-α-D-галактопиранозидов, 3,6-ангидро-2,4-ди-O-метил- и метил-β-D-галактопиранозидов. Из сопоставления спектров найдено, что все соединения, содержащие цикл фуранозы или гидрофурановый цикл имеют полосы типа *A* 924 ± 13, типа *D* 799 ± 17 и иногда типов *B* 879 ± 7 и *C* 858 ± 7 *см*$^{-1}$. При наличии двух конденсированных фурановых колец полосы *A* и *D* расщепляются на две частоты со средним значением в той же области. а полосы типа *C* смещаются до 848±13 *см*$^{-1}$. В соединениях с конденсированными гидрофурановыми и пиранозными кольцами отмечены характерные частоты *B* 870 ± 7; *C* 838 ± 16 и *D* 798 ± 21 *см*$^{-1}$. Авторы относят полосы типа *A* к пульсационным симметричным колебаниям фуранового кольца (аналог частоты 886 *см*$^{-1}$ в циклопентане), типа *D* — к деф. кол C — H в группе (X)(H)C(C—)(O—), типа *B* и *C* — к скелетным валентным колебаниям заместителей. Возможно, что в бициклич. сахарах полосы *B* относятся к деф. кол. групп CH_2 в гидрофурановом кольце. Ю. Е.

24848. **Спектры комбинационного рассеяния *о*- и *м*-дихлорбензола в различных состояниях и при различных температурах. Бисвас** (Raman spectra of ortho and meta dichlorobenzene in different states and at different temperatures. Biswas D.C.), Indian J. Phys., 1955, **29**, № 4, 179—188 (англ.)

Получены спектры комб. расс. *о*- и *м*-дихлорбензолов (**I** и **II**) в жидком и кристаллич. состояниях при т-рах до —180°. Обнаружен ряд линий, не отмеченных в работах других авторов. При охлаждении от —60° линии **I** 150, 204, 243 и 3067 *см*$^{-1}$ смещались к 154, 200, 251 и 3070 *см*$^{-1}$, а 468 и 487 *см*$^{-1}$ (ε_g^+) сливались в одну. Автор относит первую из них к колебанию кольца в димере, а вторую — в мономере. При нагревании до 110° линия 468 *см*$^{-1}$ ослаблялась, что объясняется уменьшением числа димеров. В **II** линия 215 *см*$^{-1}$ смещается при охлаждении к 227 *см*$^{-1}$, а линия вал. кол. CH 3068 *см*$^{-1}$ при —180° расщепляется на две 3062 и 3080 *см*$^{-1}$, а некоторые линии исчезают, что объясняется наличием димеров и мономеров в жидком состоянии, и только мономеров — в твердом. В низкочастотной области при —180° наблюдается появление 3 линий в **I** при 68, 81 и 92 *см*$^{-1}$, вместо одной линии (25 *см*$^{-1}$) при —60°. В **II** при —180° наблюдалось 4 линии 35, 50, 61 и 89 *см*$^{-1}$, вместо 2 линий 56 и 81 *см*$^{-1}$. Авторы считают, что эти изменения связаны только с межмолекулярным взаимодействием (образованием ассоциатов при низких т-рах, нарушающих симметрию ассоциированных групп). Е. П.

24849. **Спектр комбинационного рассеяния иона тетрабромгаллата (III) ($GaBr_4^-$). Вудуорд, Норд** (Raman spectrum of the tetrabromogallate (III) ($GaBr_4^-$) ion. Woodward L. A., Nord A. A.), J. Chem. Soc., 1955, Aug., 2655—2656 (англ.)

Спектр комб. расс. иона $GaBr_4^-$ получен в водн. р-ре $GaBr_3$ (4,5 н.) и HBr (6 н.). Наблюдалось три резких линии, отнесенных в предположении симметрии иона T_d: $\nu_2(E)$ 71 *см*$^{-1}$ (с., дп.); $\nu_4(F_2)$ 102 *см*$^{-1}$ (с., дп.); $\nu_1(A_1)$ 210 *см*$^{-1}$ (оч. с., пол.) и одна слабая диффузная деполяризованная $\nu_3(F_2)$ у 278 *см*$^{-1}$. Для ионов MBr_4^- наблюдается уменьшение частот колебаний ν_1, ν_2, ν_3 и ν_4 в ряду Ga > In > Tl (РЖХим, 1955, 18154; 1956, 12136). Для изоэлектронных рядов также наблюдается уменьшение частот в 1,09—1,18 раза для $GaBr_4^-$ по сравнению с $GeBr_4$ и в 1,11—1,17 раза для $InBr_4^-$ по сравнению с $SnBr_4$. Значения валентной силовой постоянной вал. кол. M — Br составляют (10^{-5} *дн/см*): $GaBr_4^-$ 2,08; $InBr_4^-$ 1,83 и $TlBr_4^-$ 1,70. Е. П.

24850. **Перфторгептан как спектроскопический растворитель. Эванс** (Perfluoroheptane as a spectroscopic solvent. Evans Dennis F.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 8, 1429—1430 (англ.)

Исследовано влияние *н*-гептана (**I**) и *н*-перфторгептана (**II**) как р-рителей на положение УФ-полос поглощения бензола, изопрена и нафталина. Найдены следующие смещения полос поглощения относительно спектра газа: бензол, полоса в области 2600 А (первая цифра Δν в **II**, в скобках — в **I**): 45 (280), 55 (290), 35 (280), 20 (275); изопрен (полоса 46 360 *см*$^{-1}$ в газе) 470 (1560); нафталин (полоса 47 510 *см*$^{-1}$ в газе) 1110 (2220). Найденные Δν и Δ*f* полос поглощения меньше вычисленных из теоретич. соотношений (Bayliss N. S., J. Chem. Phys., 1950, **18**, 292). Измеренная сила осциллятора полосы 2400 А стирола в **II** и **I** оказалась равной соответственно 0,316 и 0,327 (в газе 0,293). Наблюдаемые Δ*f* меньше предсказываемых теорией (Chako N. Q., J. Chem. Phys., 1934, **2**, 644). В. А.

24851. **Изучение строения молекул с помощью инфракрасной спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния. Шепард** (Изучавање молекулске структуре помоћу инфрацрвене и Ramanове спектроскопије. Шепард Норман), Гласник Хем. друштва, 1955, **20**, № 4, 221—231 (серб.; рез. англ.)

Доклад о теоретич. основах и методах ИК-спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния. М. Д.

24852. **Микроволновый спектр циклопропилхлорида. Френд, Шнейдер, Дейли** (Microwave spectrum of cyclopropyl chloride. Friend James P., Schneider Robert F., Dailey B. P.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 8, 1557 (англ.)

В диапазоне 21—30 *кМгц* исследовались вращательные переходы $J = 2 \rightarrow 3$; $3 \rightarrow 4$ в $C_3H_5Cl^{35}$ (I) и $C_3H_5Cl^{37}$ (II), обладающих компонентами дипольного момента вдоль оси *A*. Получено для I $B = 3905{,}4$, $C = 3622{,}4$ *Мгц*; для II $B = 3810{,}0$, $C = 3540{,}5$ *Мгц*, что согласуется с точностью до 3—4 *Мгц* с вычисленными вращательными постоянными при C — H 1,09; C — C 1,47; C — Cl 1,755 A; ∟HCH 109°; ∟HCCl 109°. Связь C — C оказывается короче ординарной, повидимому, вследствие того, что связывающие орбиты не направлены вдоль оси C — C. Из сверхтонкой структуры получено для I $eQq_{zz} = -55{,}76$ *Мгц*; $\eta = 0{,}1242$, что дает для значения *eQq* вдоль C — Cl связи —68,70 *Мгц* и указывает на небольшое повышение ионного характера связи сравнительно с C_2H_5Cl (РЖХим, 1955, 36688) ($eqQ = -69{,}1$ *Мгц*). Т. Б.

24853. Поглощение микроволн и ультравысокочастотных радиоволн в феноле, циклогексаноле и 1-бром-2-хлорэтане. Гхош (Absorption of microwaves and U.H.F. radiowaves in phenol, cyclohexanol and 1-bromo 2-chloroethane. Ghosh Dilip Kumar), Indian J. Phys., 1955, **29**, № 4, 161—166 (англ.)

Исследовалось при различных т-рах поглощение микроволнового излучения с длиной волны 3,18 *см* в жидких C_6H_5OH (I), $C_6H_{11}OH$ (II) и CH_2ClCH_2Br (III), а также поглощение радиоволн в диапазоне 250—800 *Мгц* в I и II. Поглощение микроволн с ростом т-ры достигает максимума при $t_{макс}$ 80, 95 и 10° для I, II и III соответственно, после чего вновь падает. Вязкость жидкостей η при $t^0_{макс}$, диэлектрические постоянные $\varepsilon_0 = \sqrt{n}$ и ε_1, а также вычисленные на основе теории Дебая времена релаксации τ и радиусы ротаторов *a* равны: для I $\eta \times 100 = 1{,}59$; $\varepsilon_0 = 2{,}37$; $\varepsilon_1 = 6{,}8$; $\tau \cdot 10^{11} = 1{,}4$; $a \cdot 10^8 = 1{,}49$ *см*; для II 2,2; 2,13; 7,8; 1,34; 1,36; для III 0,993; 2,19; 7,34; 1,37; 1,61 соответственно. Поглощение в I и II обусловлено вращением групп OH (в случае I ось вращения совпадает с диаметром бензольного кольца), о чем свидетельствует малое значение *a* сравнительно с радиусом молекул, а также тот факт, что при $t^0_{макс}$ значения η в I и II близки по величине. В III поглощение, видимо, связано с внутренним вращением относительно оси C — C. В области радиоволн поглощение в I и II растет с частотой, повидимому, достигая максимума при 850—900 *Мгц*. Температурный максимум поглощения в I и II лежит при 40°; при этом для I: $\eta \times 100 = 4{,}8$; $\varepsilon_1 = 15$; $\tau \cdot 10^{11} = 28{,}64$, $a \cdot 10^8 = 2{,}72$ *см*; для II 20; 13; 12,02; 1,27 соответственно. Значение *a* для I порядка радиуса всей молекулы, так что поглощение в рассматриваемом диапазоне обусловлено вращением всей молекулы; в II поглощение связано с вращением группы OH. Максимумы поглощения, соответствующего вращению всей молекулы в случае II и группы OH в случае I, лежат, вероятно, при частотах ниже 250 и выше 900 *Мгц* соответственно. Т. Б.

24854. Зеемановское расщепление ядерного квадрупольного резонанса в парадибромбензоле. Кодзима, Цукада, Хинага (Zeeman splitting of nuclear quadrupole resonance in paradibromobenzene. Kojima Shoji, Tsukada Kineo, Hinaga Yasushi), J. Phys. Soc. Japan, 1955, **10**, № 7, 498—502 (англ.)

В слоистой решетке *n*-$Br_2C_6H_4$ имеются два типа молекул, отличающихся знаком угла между их осями и осью *b* решетки. Из теории Зееман-эффекта для квадрупольного резонанса (Bersohn R., J. Chem. Phys., 1952, **20**, 1505; РЖХим, 1955, 42417) следует, что при этом зеемановский мультиплет квадрупольного резонанса Br^{79} состоит из 8 линий. Когда магнитное поле образует одинаковые углы с осями C — Br молекул обоих типов, наблюдаются 4 линии, зная частоты которых, можно определить параметр асимметрии η. Найдено $\eta = 0{,}12 \pm 0{,}01$; $eQq = 535{,}19$ *Мгц* при 14°. Большая величина η объясняется сильными межмолекулярными взаимодействиями, что подтверждается тем, что расстояния от атома Br до атомов соседних молекул в кристалле примерно равны суммам соответствующих ван-дер-ваальсовых радиусов. Авторы вычисляют степень двоесвязности связи C — Br ρ из ур-ния $\eta = (^3/_2)\,\rho\,(1 + c)\,/\,U_z$, где $c = 0{,}25$ — поправка на экранирование, $U_z = [eQq]_{набл}\,/\,[eQq]_{ков}$; $[eQq]_{набл}$ — измеренная величина, а $[eQq]_{ков} = 769{,}62$ *Мгц* соответствует чистой ковалентной связи. Отсюда получается $\rho = 4{,}5\%$. Это на 50% больше двоесвязности C — Cl в *n*-$Cl_2C_6H_4$. Изменение *eQq* на 30% по сравнению с ковалентной связью обусловлено, вероятно, частично ионным характером и *sp*-гибридизацией связи. Л. Ш.

24855. Исследование строения молекул аллил- и *трет*-бутилгалогенидов методом диффракции электронов. Боуэн, Гилкрист, Саттон (The molecular structures of the allyl and the tert.-butyl halides. from electron diffraction studies. Bowen H. J. M., Gilchrist A., Sutton L. E.), Trans. Faraday Soc., 1955, **51**, № 10, 1341—1354 (англ.)

Методом диффракции электронов исследовано строение молекул C_3H_5Cl (I), C_3H_5Br (II), C_3H_5J (III), C_4H_9Cl (IV), C_4H_9Br (V) и C_4H_9J (VI). На кривой радиального распределения (КРР) для I обнаружены пики 1,40, 1,815, 2,685, 3,695 A, отнесенные соответственно к связям C = C и C — C, C — Cl, $C_2 \ldots$ Cl, $C_3 \ldots$ Cl, при расчете принято C — H 1,09, $C_2 = C_3$ 1,35, $C_1 - C_2$ 1,52 — 1,50 A, ∟HC_1H 109,5°, ∟HC_3H 120° и ∟$C_1C_2C_3$ 120°; варьировались только параметры C_1 — Cl, $C_2 \ldots$ Cl и $C_3 \ldots$ Cl; сравнение с теоретич. кривыми интенсивности показало, что длина связи $C_3 \ldots$ Cl близка к значению 3,7A, что отвергает плоскую *транс*- (C_3 — Cl 4,0 A) или *цис*-конфигурацию (C_3 — Cl 3,0 A) молекулы I; окончательно принято C_1 — Cl $1{,}82_5 \pm 0{,}025$, $C_2 \ldots$ Cl $2{,}70 \pm 0{,}02$, $C_3 \ldots$ Cl $3{,}74 \pm 0{,}02$ A, $C_1 - C_2$ $1{,}47 \pm 0{,}04$ A (при ∟ClC_1C_2 109°28′). На КРР для II обнаружены пики 1,45, 2,00, 2,55, 2,87 и 3,96 A, отнесенные соответственно к связям C = C и C — C, C_1—Br, $C_2 \ldots$ Br, $C_3 \ldots$ Br, $C_1 \ldots C_3$, Br ... H и $C_3 \ldots$ Br; при расчете кривых интенсивности были приняты такие же параметры аллильной группы, как и выше; варьировались параметры C_1 — Br 1,94—2,04, $C_2 \ldots$ Br 2,84—2,95, $C_3 \ldots$ Br 3,85—3,96 A; окончательно принято C_1 — Br $2{,}00 \pm 0{,}02$, $C_2 \ldots$ Br $2{,}88 \pm 0{,}02$, $C_3 \ldots$ Br $3{,}88 \pm 0{,}015$, $C_1 - C_2$ $1{,}51 \pm 0{,}03$ A (при ∟BrC_1C_2 109°28′) На КРР для III обнаружены пики 1,51, 2,21, 3,07 и 4,06 A, отнесенные соответственно к связям C — C, C_1 — J, $C_2 \ldots$ J и $C_3 \ldots$ J; варьировались параметры C_1 — J 2,15—2,27, $C_2 \ldots$ J 3,06—3,09 и $C_3 \ldots$ J 4,06—4,14 A; окончательно принято C_1 — J $2{,}18 \pm 0{,}03$, $C_2 \ldots$ J $3{,}06 \pm 0{,}01$, $C_3 \ldots$ J $4{,}08 \pm 0{,}01$ и $C_1 - C_2$ $1{,}57 \pm 0{,}05$ A (при ∟C_2C_1J 109°28′). На КРР для IV обнаружены пики 1,08, 1,59 и 2,72, отнесенные соответственно к C — H, C — C, C — Cl; при расчете кривых интенсивностей принято, что C — H 1,09 A и ∟CCH 109°28′; варьировались параметры C — C 1,50 —1,58, C — Cl 1,74—1,82A, ∟CCC 107°30′ — 111°6′ окончательно принято C — C $1{,}55 \pm 0{,}03$. C — Cl $1{,}765 \pm 0{,}03$ A, ∟CCC 109°2′+1′5°, что соответствует C... Cl 2,715 A. На КРР для V обнаружены пики 1,06, 1,55, 1,94, 2,85 и 3.87 A, отнесенные соответственно к связям C — H, C — C, C — Br, C... Br и Br... H; варьировались параметры C — C 1,50—1,58, C — Br 1,91—1,97 A и ∟CCC 107°45′—111°1′; окончательно принято C — C $1{,}53 \pm 0{,}03$, C — Br 1,94 ±

$\pm 0{,}04$ A, $\angle$CCC 108°9′ $\pm$ 2°, что соответствует C...Br 2,85 A. На КРР для **VI** обнаружены пики 1,04, 1,55, 2,14, 3,06 и 4,06A, отнесенные соответственно к связям C — H, C — C, C — J,C...J и J...H; варьировались параметры C — 1,50—1,58, C — J 2,12—2,20 A и <CCC 107°36′—111°44′; окончательно принято C — C 1,54 $\pm$ $\pm$0,03, C — J 2,15 $\pm$ 0,03 A и $\angle$CCC 109°2′ $\pm$ 1,5°, что дает для C...J 3,04 A. Отмечено совпадение расстояний C — Hal и C — C в *трет*-C_4H_9Hal с данными для других алкилгалогенидов. В C_3H_5Hal расстояния C — Hal длиннее, а расстояния C — C короче, чем обычно. Авторы приходят к выводу, что молекулы **I** — **III** неплоские. Угол между плоскостями Br — C_1 — C_2 и $C_1C_2C_3$, вычисленный из расстояния C_3...Hal, составляет в **I** 50 $\pm$ 7°, в **II** 63 $\pm$ 6,5°, в **III** 62,5 $\pm$ 10°. М. П.

24856. Атомная микрометрия. П е р е й р а - Ф о р ж а ш (Micrometria atómica. P e r e i r a F o r j a z), Anais azevedos, 1954, 6, № 5, 267—279 (порт.; рез. англ.)

Обзорная статья, посвященная рассмотрению рентгенографич. и электронографич. определений межатомных расстояний. М. В.

24857. Существование двух групп OH в молекуле H_2SO_4 подтверждается данными по рассеянию тепловых нейтронов. Я н и к (The existence of two OH-groups in H_2SO_4 molecules verified by the scattering of thermal neutrons. J a n i k J. A.), Acta phys. polon., 1953, **11**, № 3-4, 330—331 (англ.)

Автор показывает, что теория Сакса и Теллера (Sachs R. G., Teller E., Phys. Rev., 1941, **60**, 18) для рассеяния медленных нейтронов связанными протонами молекул газа может быть применена для случая жидкостей. Показано, что поперечное сечение для медленных нейтронов выражается как $\sigma = \mu_\infty (\mu_1\mu_2\mu_3\mu)^{1/2}$, где $\mu_i = 1/(1+n_i)$. Рассчитанные по этой ф-ле выражения для H_2 и H_2SO_4 совпадают с опытными. Для H_2SO_4 для группы OH $n_1 = n_2 = 0$, $n_3 = 1$, так что $\sigma = 51{,}2 \cdot 10^{-24}$ на 1 протон. Для всей молекулы $\sigma_{H_2SO_4} = (2 \cdot 51{,}2 + 1{,}5 + 4 \cdot 3{,}8) \cdot 10^{-24}$ *см*^{2} $= 119{,}1 \cdot 10^{-24}$ *см*^{2} при $\sigma_S = 1{,}5$ и $\sigma_O = 3{,}8 \cdot 10^{-24}$ *см*^{2}, так что коэфф. поглощения $\mu = \sigma\rho / M = 1{,}29$ *см*$^{-1}$ (ρ — плотность, M — масса молекулы). Совпадение этого значения с опытным ($1{,}26 \pm 0{,}03$) *см*$^{-1}$ подтверждает структуру молекулы H_2SO_4 с двумя группами OH. М. П.

24858. Поляризуемость связи C — H. Л е - Ф е в р, Л е - Ф е в р (The polarizability of the C — H bond. L e F è v r e C. G., L e F è v r e R. J. W.), Chemistry and Industry, 1955, № 36, 1121—1122 (англ.)

Обсуждается вопрос о величине продольной b_L и поперечной b_T компонент эллипсоида поляризуемости связи C — H. Анализируя литературные данные по $CHCl_3$ и CH_3Cl и отмечая значительную неопределенность в оценке величины b_T (C — Cl) (от $-0{,}13 \cdot 10^{-23}$ до $+0{,}183 \cdot 10^{-23}$), автор приходит к выводу, что надежных способов оценить b_T (C — H) (а отсюда и b_L (C — H)) в настоящее время нет. Авторы предлагают оценку b_L (C — H) $= b_T$ (C — H) $= b_V$ (C—H) $= (1/3)(0{,}1906) \cdot 10^{-23}$. В. А.

24859. Дипольные моменты и строение дигалогенциклогексанов. К в е с т р о, М е й е р, Х а в и н г а (Dipole moments and structures of dihalogenocyclohexanes. K w e s t r o o W., M e i j e r F. A., H a v i n g a E.), Recueil trav. chim., 1954, **73**, № 9—10, 717—736 (англ.)

Из концентрационной зависимости диэлектрич. проницаемости и плотности найдены дипольные моменты (в *D*) при 30° в бензоле дигалогенциклогексанов (т. кип. при 14 *мм*): 1,1-дихлор- (т. кип. 59°) 2,46, 1,1-дибром- (т. кип. 87°) 2,43, 1,1-хлорбром- (т. кип. 71°) 2,47, 1,2-*цис*-дихлор- (т. кип. 81°) 3,13, 1,2-*цис*-дибром- (т. кип. 115°, т. пл. 10°) 3,15, 1,2-*цис*-хлорбром- (т. кип. 97°) 3,08, 1,2-*транс*-дихлор- (т. кип. 70°, т. пл. —6°) (**I**) 2,63, 1,2-*транс*-дибром- (т. кип. 101°, т. пл. —5°) (**II**), 2,16, 1,2-*транс*-хлорбром- (т. кип. 86°) (**III**) 2,48, 1,4-*цис*-дихлор- (т. кип. 82°, т. пл. 18°) 2,89, 1,4-*цис*-дибром- (т. кип. 115°, т. пл. 40°) 2,93, 1,4-*цис*-диинод- (т. пл. 68°) 2,48, 1,4-*транс*-дихлор- (т. пл. 101°) 0, 1,4-*транс*-дибром- (т. пл. 112°) и 1,4-*транс*-динод- (т. пл. 143°). Измерения в CCl_4 при 30° дали те же результаты, что и в бензоле, за исключением трех *транс*-1,2-соединений, для которых в CCl_4 найдены значительно меньшие μ (в *D*): **I** 2,27, **II** 1,76, **III** 2,04. Расчет дипольных моментов показывает, что исследованные соединения являются изомерами креслообразной конфигурации, находящимися в равновесии. Две возможные формы конфигурации кресла имеют идентичные дипольные моменты для всех дигалогенидов циклогексана, за исключением *транс*-1,2-соединений, где у конфигураций *1А2А* $\mu \sim 0$, тогда как у конфигурации *1Э2Э* $\mu \sim 3{,}13$ *D*, вследствие чего равновесие между двумя изомерами смещается при изменении р-рителя. Для вычисления доли отдельных изомеров авторы пользуются соотношением $\mu^2 = x_{ЭЭ}\mu^2_{ЭЭ} + x_{AA}\mu^2_{AA}$, где μ — измеренный дипольный момент, $x_{ЭЭ}$ и x_{AA} — мол. доли форм *1Э2Э* и *1А2А*, $\mu_{ЭЭ} = 3{,}13\,D$, $\mu_{AA} = 0$. Найдено $x_{ЭЭ}$ для **I** в CCl_4 0,53; в бензоле 0,71; для **II**, соответственно 0,32 и 0,48; для **III** 0,44 и 0,65. Соотношение *1Э4Э* и *1А4А* в 1,4-*транс*-производных нельзя определить из дипольных измерений, вследствие того, что измеренные значения μ равны нулю. Сопоставляются различные методы, используемые при вычислении дипольных моментов из опытных данных по ε, *d* и *n*. А. З.

24860. Диэлектрические свойства шести первичных нормальных спиртов при длине волны в 1,25 *см* и при температуре от —60 до + 60°. Б р о (Le comportement diélectrique à la longueur d'onde de 1,25 cm de six alcools primaires normaux entre — 60 et + 60° C. B r o t C l a u d e), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 20, 1989—1991 (франц.)

При $\lambda = 1{,}25$ *см* измерена комплексная диэлектрич. проницаемость (ДП) спиртов: *н*-гексилового, *н*-гептилового, *н*-октилового, *н*-нонилового, *н*-децилового и *н*-додецилового спиртов в интервале т-р от —60 до +60°. Кривые зависимости ДП от т-ры имеют такой же вид, как и при бо́льших длинах волн. В твердом состоянии ε' меняется от 2,25 до 2,40, $\varepsilon'' = 0$. Несколько ниже т. пл. ε' начинает расти и появляются небольшие потери, при т. пл. потери большие и ε' быстро растет. Большое значение потерь может быть объяснено существованием третьей области дисперсии или особенным распределением времени релаксации. М. Л.

24861. Диэлектрические свойства шести первичных нормальных спиртов между —60 и +60° на длине волны 9 *см*. Б р о (Le comportement diélectrique à la longueur d'onde de 9 cm de six alcools primaires normaux entre —60 et +60°. B r o t C l a u d e), C. r. Acad. sci., 1954, **239**, № 2, 160—162 (франц.)

Измерены действительная (ε') и мнимая части (ε'') комплексной диэлектрич. проницаемости *н*-гексилового, *н*-гептилового, *н*-октилового, *н*-нонилового, *н*-децилового и *н*-додецилового спиртов на длине волны 9 *см* от —60 до +60°. При данной т-ре ε' и ε'' растут с уменьшением числа атомов C; в твердом состоянии потерь вообще нет; при нескольких градусах ниже т-ры плавления потери очень малы; при т-ре плавления значение диэлектрич. проницаемости претерпевает разрыв

ε' изменяется от 2,30—2,40 в твердом состоянии до 2,50, ε'' меняется, достигая 0,15—0,25; для первых двух спиртов особенно заметно сказывается влияние первой (метровой) области дисперсии при высоких т-рах, что выражается в сильной вогнутости кривых ε''. Р. Ф.

24862. **Магнетохимические исследования. I. Общие основы и экспериментальная установка по методу Гуи. Кьорболи, Яфорта** (Ricerche magnetochimiche. Nota I. Generalità è messa a punto di una apparecchiatura sperimentale secondo il metodo di Gouy. Chiorboli Paolo, Jaforte Antonio), Ann. chimica, 1954, **44**, № 11, 909—923 (итал.)

Излагается теория и методика известного метода Гуи для измерения диамагнитных восприимчивостей. Проведены измерения для воды, бензола, ацетона и CCl_4. Принимая для воды $\chi \cdot 10^6 = -0{,}720$, авторы нашли для бензола $\chi \cdot 10^6 = -0{,}704$, для ацетона —0,581, для CCl_4 —0,429. М. В.

24863. **О магнитных свойствах ионов амидосульфонатов металлов первой переходной группы с конфигурацией ионов от $3\,d^5$ до $3\,d^{10}$. Перакис, Карантассис** (Sur le comportement magnétique ions du premier groupe de transition, de $3\,d^5$ à $3\,d^{10}$, à l'état d'amidosulfonate. Perakis Nicolas, Karantassis Triphon), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 13, 1407—1409 (франц.)

Приведены результаты криомагнитного исследования амидосульфонатов $[NH_2SO_3]_2M^{2+}$. Результаты приведены в таблице, где ΔT — интервал т-ры, p — найденный момент в амидосульфонатах, p_s — теоретич. значение спин-момента. Диамагнитная восприимчивость $\chi\,(NH_2SO_3)^{2-}$ найдена из исследования KNH_2SO_3 и равна

M^{2+}	ΔT (°K)	$C_A = \chi_A (T - \theta)$	θ	p	p_s
Mn^{2+}	289—85	4,098±0,022	0	5;75	5,92
Fe^{2+}	291—84	2,729±0,025	—4	4,69	4,90
Co^{2+}	290—84	2,505±0,023	—16	4,49	3,87
Ni^{2+}	289—84	0,965±0,005	0	2,79	2,83
Cu^{2+}	288—85	0,4477±0,0016	+1	1,89	1,73
	290—89	0,451±0,002	0	1,90	
Zn^{2+}	286	$\chi_A = -41 \cdot 10^{-6}$	—	0,00	0,00

—$78{,}4 \cdot 10^{-6}$. Для M^{2+} в амидосульфонатах p меньше, чем в других солях. Орбитальный магнетизм проявляется только у ионов Co^{2+} и Cu^{2+}. Рассчитанное значение $g = p / [s(s+1)]^{1/2}$ для Cu^{2+}, равное 2,19, мало отличается от выведенного из магнитного резонанса для $Cu_6[Co(CN)_6]_4$ (РЖХим, 1955, 13423). У иона Co^{2+} отмечено заметное отклонение от закона Кюри. М. Л.

24864. **Магнето-оптические эффекты и парамагнитный резонанс. Опеховский** (Magneto-optical effects and paramagnetic resonance. Opechowski W.), Revs Mod. Phys., 1953, **25**, № 1, 264—268 (англ.)

Предлагается общая квантово-механическая теория магнето-оптических явлений в парамагнитных средах при наличии электромагнитных полей двух существенно различных по величине частот (при наличии или в отсутствие поляризующего постоянного магнитного поля). Используется метод матрицы плотности для определения среднего комплексного тензора поляризуемости отдельных атомных систем, вещественная и мнимая части эрмитовской составляющей которого соответственно определяют фарадеевское вращение и двойное лучепреломление, а антиэрмитовская составляющая определяет поглощение. Обращается внимание на тот факт, что возможно появление новых эффектов, когда одно из излучений (микроволновое) будет находиться в резонансе с отдельными атомными системами. В заключение общая теория применяется к конкретному случаю фарадеевского вращения. Р. Ф.

24865. **Влияние парамагнитного резонанса на эффект Фарадея. Обсуждение примера. Пакетт** (Influence de la résonance paramagnétique sur l'effect Faraday; discussion d'un exemple. Paquette Guy), J. phys. et radium, 1954, **15**, № 4, 255—258 (франц.)

Теория, развитая ранее (см. пред. реф.), применена к конкретному случаю соли $NiSiF_6 \cdot 6H_2O$. Найдена зависимость отношения $\Delta\Omega / \Omega$ (Ω — фарадеево вращение, $\Delta\Omega$ — изменение, вносимое в него парамагнитным резонансом) от напряженности постоянного поля H_c. Для ВЧ-поля с $\lambda = 3$ *см* кривая этой зависимости имеет два пика ($\Delta\Omega / \Omega = 0{,}2$ и $\Delta\Omega / \Omega = 0{,}07$), соответствующие двум резонансным переходам. Максим. значение $\Delta\Omega$ при $T = 1{,}9$°K составляет 0,7. Условием успешного наблюдения эффекта в данной соли является выполнение неравенства $a / H \leqslant 1{,}2 \cdot 10^7$ *гс*$^{-1}$ *сек*$^{-1}$, где H — амплитуда ВЧ-поля, a — величина, обратная времени спин-решеточной релаксации. Л. Ш.

24866. **Решение волнового уравнения внутреннего вращения двух полностью асимметричных молекул. Беркхард, Эрвин** (Solution of the wave equation for internal rotation of two completely asymmetric molecules. Burkhard Donald G., Irvin John C.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 8, 1405—1414 (англ.)

Получено волновое ур-ние для молекулы, состоящей из двух жестких асимметричных волчков и обладающей заторможенным внутренним вращением. Центры тяжести обеих групп не лежат на оси внутреннего вращения и смещаются относительно друг друга при внутреннем вращении, давая дополнительный вклад в кинетич. энергию. Кинетич. энергия, выраженная через эйлеровы углы ϑ, ψ, φ_1, φ_2 и их производные, содержит наряду с моментами инерции групп относительно осей, помещенных в центрах тяжести групп, также и произведения инерции. Полученное волновое ур-ние состоит из большого числа членов и должно быть разрешено при следующих граничных условиях: функция должна оставаться конечной в полюсах $\vartheta = 0, \pi$ и быть периодичной с периодом 2π по ψ, φ_1 и φ_2. Часть членов волнового ур-ния совпадает с волновым ур-нием для молекулы, содержащей два симметричных волчка (Koehler J. S., Dennison D. M., Phys. Rev., 1940, 57, 1006) при замене момента инерции A комбинацией моментов и произведений инерции групп относительно их центров тяжестей и моментов инерции центров тяжестей относительно оси внутреннего вращения. Решение этой части ур-ния имеет вид $u = (1/2\pi) \exp(iK\varphi) \exp(iM\varphi) \exp(-iC_1K_x/C) P^{k\tau n}(x)\,\theta_{JKM}$, где $\exp(iK\varphi)\exp(iM\tau)\,\theta_{JKM}$ — волновая функции жесткого симметричного волчка, с волновыми числами J, K, M, а $M(x) = \exp(-iC_1Kx / C)\,P^{K\tau n}(x)$ — описывает внутреннее вращение в молекуле. Здесь x — угол относительного закручивания групп, C_1 и C — моменты инерции одной из групп и всей молекулы относительно оси внутреннего вращения, n и τ квантовые числа, классифицирующие состояния внутреннего вращения. С помощью волновых функций u автор получает следующие отличные от нуля матричные элементы всего гамильтониана, используя для их вычисления ранее полученные результаты (РЖХим, 1955, 8997) $H^{JK\tau n}_{JK\tau' n'}$, $H^{JK\tau n}_{J, K+1, \tau', n'}$, $H^{JK\tau n}_{J, K+2, \tau', n'}$. Т. Б.

24867. **Влияние гидролиза на магнитный момент иона Ni^{2+}. Вепршек-Шишка** (Einfluss der

Hydrolyse auf das magnetische Moment zweiwertiger Nickelionen. Veprek-Šiška J.) Сб. чехосл. хим. работ, 1955, **20**, № 5, 1018—1025 (нем.; рез. русс.)

См. РЖХим, 1955, 48313.

24868. Внутримолекулярные крутильные колебания. Луфт (Intramolekulare Torsionsschwingungen. Luft Norbert W.), Z. Elektrochem., 1955, **59**, № 1, 46—55 (нем.)

Проведено общее теоретич. рассмотрение крутильных колебаний, возникающих при значительном торможении внутреннего вращения. Подробно анализируются свойства симметрии. Если одна из двух вращающихся групп имеет плоскость симметрии σ_v, проходящую через ось вращения, и σ_v характеризуется минимумом потенциала $V(\Phi)$, то $V(\Phi) = \Sigma_{n=1} c_n (1 - \cos n\Phi)$ (1) Коэфф. c_n быстро сходятся. V можно рассматривать как сумму энергий попарных взаимодействий атомов, т. е. $c_n = (^1/_2) \Sigma_{i,k} c_n^{i,k} \cos n\Phi_0^{ik}$, где Φ_0^{ik} — начальный азимут электронных облаков i, k относительно минимума потенциала при $\Phi = 0$. Приводится классификация вращающихся групп по их свойствам симметрии и характеру атомов, а также таблица коэфф. c_2, c_3, c_4, c_6 для различных случаев. Автор указывает, что дву- и трехкратные барьеры внутреннего вращения могут быть представлены суммой величин, относящихся к взаимодействующим атомам и группам. Это иллюстрируется примером замещенных этана $C_2H_mF_nCl_{6-m-n}$, представленным тройной диаграммой значений V. Приводятся значения потенциальных барьеров и частот крутильных колебаний для ~100 в-в, а также значения разностей энергий поворотных изомеров для 16 в-в. Двукратные барьеры у ординарных связей (группы C_6H_5, NO_2) мало изучены, в этих случаях обычно стабилизуется плоскостное расположение связей, потенциальный барьер $V = 2(c_2^{\pi} - c_2)$, где $2c_2^{\pi}$ — энергия сопряжения центральной связи. Указывается, что сходные по структуре группы (OH и NH_2 и т. д.) дают сходные барьеры. Обсуждаются барьеры вращения вокруг двойных связей, приводящего к переходу молекулы в триплетное бирадикальное состояние. Ур-ние (1) равнозначно разложению по отрицательным степеням расстояния между группами $R_{ik}V = (^1/_2) \Sigma_{s,ik} a_s^{ik} R_{ik}^{-s}$ (2). Однако, по мнению автора, ур-ние (2) дает лишь грубое приближение. Элементарные квантовомеханич. расчеты тормозящего потенциала также не дали удовлетворительного результата. В более строгих расчетах обнаруживается влияние неподеленных электронных пар, отталкивающих друг друга, но обусловливающих притяжение типа межмолекулярного взаимодействия (напр., водородная связь). Для расчета необходимо знание высших моментов, неизвестных в настоящее время. Автор считает наиболее обещающими полуэмпирич. методы расчета. Приводится краткое изложение теории энергетич. уровней, крутильных колебаний (решение ур-ния Матье). Обсуждаются модификации ур-ния (1) при малых отклонениях от n-кратной симметрии. Для этана с большой точностью соблюдается ур-ние $V(\Phi) = c_3(1 - \cos 3\Phi)$, для метилзамещенных барьер не только значительно выше, но и его форма отклоняется от косинусоидальной. Подробно рассматриваются барьеры малой симметрии, приводящей к существованию поворотных изомеров, и предлагается метод оценки коэфф. c_n разложения в ряд Фурье (1). Указывается на роль удаленных групп, особенно значительную при высоких т-рах для длинных цепных молекул, вследствие образования клубков. М. В.

24869. Потенциальные барьеры относительно двойных связей. Луфт (Potential barriers about double bonds. Luft N. W.), J. Phys. Chem., 1955, **59**, № 6, 572—574 (англ.)

На основании предыдущих работ автора (РЖХим, 1953, 4284; 1955, 25625; см. реф. 24868) проведены оценка и сопоставление величин потенциальных барьеров и частот крутильных колебаний δ_t вокруг двойной связи производных этилена. Обсудив вопрос об отделении крутильных колебаний от остальных неплоских колебаний и представляя барьер $V(\Phi)$ относительно двойной связи приближенным выражением $V = c_1(1 - \cos\Phi) + c_2(1 - \cos 2\Phi)$, автор для молекул типа $i_2 = kl$ и $ik = ik$ (напр., $H_2C = CFCl$ и $ClHC = CHCl$) получает простые соотношения. Обсуждение этих результатов приводит к ф-ле $V_0(ik = ik) \approx (^1/_2) V_0(i_2 = ik) + (^1/_2) V_0(k_2 + ki)$, а также равенству силовых постоянных k_Φ для *цис*- и *транс*-изомеров. Для всех дейтероэтиленов получается $V_0 \approx 39{,}5$ *ккал/моль*, откуда автор получает пересмотренные значения частот δ_t (*см*$^{-1}$): $H_2C = CH_2$ 1027, $D_2C = CD_2$ 726, $H_2C = CHD$ 943, $H_2C = CD_2$ 889, $HDC = CDH$ 843. Оценка величины барьера позволяет отбросить завышенные значения частот δ_t для $H_2C = CCl_2$, $Cl_2C = CClH$, $F_2C = CHCl$, $H_2C = CH(CH_3)$ и $H_2C = C(CH_3)_2$, приводимые в литературе. Для $Cl_2C = CHCl$ и $F_2C = CHCl$ барьер V_0 оценен в 15—20 *ккал/моль*. Обсуждены также значения δ_t для $F_2C = CF_2$, $F_2C = CFCl$ и $ClHC = CHCl$, причем для последнего δ_t (*цис*) $\approx \delta_t$ (*транс*) ≈ 140 *см*$^{-1}$, что соответствует $V_0 \approx 28$ *ккал/моль* в согласии со значением 30 *ккал/моль*, найденным по скорости изомеризации. Автор указывает, что аналогичное рассмотрение может быть проведено для крутильных колебаний вокруг двойных связей CN и NN. И. Г.

24870. Структура и внутреннее вращение в парах C_2F_6 и Si_2Cl_6. Суик, Карл (Structure and internal motion of C_2F_6 and Si_2Cl_6 vapors. Swick D. A., Karle I. L.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 8, 1499—1504 (англ.)

С целью изучения внутреннего вращения в молекулах C_2F_6 (**I**) и Si_2Cl_6 (**II**) проведено электронографич. исследование паров этих в-в описанным ранее методом (J. Chem. Phys., 1949, **17**, 1052; 1950, **18**, 957, 963). Эксперим. кривые рассеяния сравнивались с теор. кривыми, вычисленными при различных предположениях о межатомных расстояниях и значениях валентных углов. Из сравнения эксперим. и теоретич. кривых получены следующие значения длин связей (в А) и валентных углов: для **I** $C - F = 1{,}32 \pm 0{,}01$; $C - C = 1{,}56 \pm 0{,}03$; $\angle CCF = 109{,}5° \pm 1{,}5°$; для **II** $Si - Cl = 2{,}01 \pm 0{,}01$; $Si - Si = 2{,}24 \pm 0{,}06$; $\angle SiSiCl = 109{,}5° \pm 1{,}0°$. В обоих случаях кривые хорошо согласуются с предположением о заторможенном внутреннем вращении в молекулах с равновесием в *транс*-положении. Высоты потенциальных барьеров V_0, тормозящих внутреннее вращение, определялись из пиков на кривых радиального распределения, соответствующих расстояниям между принадлежащими различным вращающимся группам атомами F в **I** и атомами Cl в **II**, находящимися в повернутом положении друг относительно друга. Как показывает теория рассеяния электронов молекулами с внутренним вращением (Karle J., Hauptman H., J. Chem. Phys., 1950, **18**, 875; РЖХим, 1955, 18176), из этих пиков можно получить соотношение между V_0 и средней квадратичной амплитудой $(\overline{l^2})^{1/2}$ всех колебаний молекулы, за исключением крутильных колебаний. Получены кривые, связывающие V_0 с $(\overline{l^2})^{1/2}$ для **I** и **II**. Предполагая, что $(\overline{l^2})^{1/2}$ в повернутом положении того же порядка, что и в *транс*-положении, авторы получают, что в молекулах **I** и **II** V_0 соответственно порядка 4 и 1 *ккал/моль*. О. П.

24871. Инфракрасное поглощение в газообразном аммиаке в зависимости от давления. Кияма, Миномура, Одзава (Infrared absorption in gaseous ammonia at pressure. Kiyama Ryo, Minomura Shigeru, Ozawa Kunio), Rev. Phys. Chem. Japan, 1954, **24**, № 2, 56—60 (англ.)

Изучалось изменение интенсивности поглощения в ИК-спектре газообразного NH_3 при давл. 1,0—5,0 *кг/см²* при 19° (1300—6500 $см^{-1}$) и при давл. 27,2—102,0 *мм* рт. ст. с добавкой H_2 или O_2 и полном давл. 1,10 и 20 *кг/см²* (1350—2000 $см^{-1}$). Наблюдалось увеличение интенсивности всех полос при повышении давления чистого NH_3. В смеси с O_2 или H_2 интенсивность полосы поглощения 1627,5 $см^{-1}$ сильно возрастает с давлением. Эти изменения объясняются увеличением дипольного момента NH_3 под действием межмолекулярных сил при соударениях молекул. Е. П.

24872. Влияние давления на индуцированное инфракрасное поглощение в газообразном ацетилене. Миномура (Induced infrared absorption in gaseous acetylene at pressure. Minomura Shigeru), Rev. Phys. Chem. Japan, 1954, **24**, № 2, 49—55 (англ.)

Исследовалось изменение спектра газообразного ацетилена при давл. до 24 *кг/см²* в области 1100—5800 $см^{-1}$ при 23—25°. При повышении давления появляется запрещенная полоса ν_2 у 1974 $см^{-1}$. Интегральная интенсивность этой полосы линейно зависит от плотности. Увеличение интенсивности полос 1328,1, 2701,5 и 3287—3500 $см^{-1}$ значительно меньше, чем для полосы 1974 $см^{-1}$. Появление запрещенной полосы ν_2 объясняется влиянием межмолекулярных сил, индуцирующих дипольный момент, в результате соударений молекул и происходящего при этом искажения распределения электронных зарядов молекул. При добавлении к C_2H_2 (давл. 1—126 *мм* рт. ст.) O_2 (полное давл. до 30 *кг/см²*) наблюдается увеличение интегральной интенсивности полосы C_2H_2 $\nu_4+\nu_5$ 1328,1 $см^{-1}$ с увеличением давления, которое объясняется уширением вращательных линий этой полосы. Е. П.

24873. Одновременные переходы в жидкостях. Новый тип молекулярного спектра. Кетелар, Хоге (Simultaneous transitions in liquids. A new kind of molecular spectrum. Ketelaar J. A. A., Hooge F. N.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 8, 1549—1550 (англ.)

При съемке ИК-спектров жидких S_2Cl_2 PCl_3, PBr_3, $SOCl_2$, $PSCl_3$ и CCl_3SCl в смеси с CS_2 благодаря одновременным колебательным переходам наблюдалось появление спектров нового типа, смещенных по отношению к спектрам отдельных в-в. В кювете длиной 10 *мм* в смеси равных объемов CS_2 и другой жидкости наблюдалось смещение полосы ν_3 CS_2 на 1515 $см^{-1}$ по сравнению со спектром, полученным в двух последовательно установленных кюветах длиной по 5 *мм* с чистыми в-вами. Область исследования ограничена оптич. прозрачностью изучаемых в-в и расположена для CS_2 в области 1500—2100 $см^{-1}$, т. е. возможно наблюдение новых полос поглощения с частотами 160—500 $см^{-1}$. Для смесей с CS_2 были найдены следующие частоты (в $см^{-1}$): S_2Cl_2 202, ~250, 447; PCl_3 181, 258, 505; PBr_3 158, 376; $SOCl_2$ 201, 293, 348, 435, 488; $PSCl_3$ 168, 249, 430; CCl_3SCl 217, 292, 337, 450. Эти переходы объясняются наличием электростатич. взаимодействия. Интенсивность одновременных переходов определяется наличием в выражении для дипольного момента пары молекул A и B членов $(d\alpha/dq_i)_A\cdot(d\mu/dq_k)_B$ и $(d\mu/dq_l)_A\times$ $\times((d\mu/dq_m)_B$, где q — нормальные координаты всех возможных колебаний молекул A B, α — поляризуемость, а μ — дипольные моменты дипольных молекул. Е. П.

24874. Количественное изучение ассоциации хлороформа-*d* в различных растворителях с помощью инфракрасной спектрометрии. Лорд, Нолин, Стидем (Quantitative study of the bonding of chloroform-*d* in various solvents by infrared spectrometry. Lord R. C., Nolin B., Stidham H. D.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 5, 1365—1368 (англ.)

Количественно изучалась ассоциация $CDCl_3$ (**I**) с кислородсодержащими р-рителями за счет водородных связей путем измерения интегральной интенсивности полосы валентного колебания C—D в неассоциированном и ассоциированном **I** (в эфире соответственно 2253 и 2243 $см^{-1}$) в зависимости от конц-ии **I** и р-рителя. Для $(C_2H_5)_2O$ найдено, что зависимость A_m/c^0 от молярной конц-ии $1/x_D$, где A_m — величина, пропорциональная интегральной интенсивности суммарной полосы, c^0 — конц-ия эфира + **I** в равновесной смеси, выражается плавной кривой с максимумом у $x_D=0{,}5$ моля и минимумами у $x_D=0$ и $x_D=1$. Функция имеет вид: $A_m/c^0=\gamma_D x_D+(1/2)(\gamma_C-\gamma_D)\{z-[z^2-4x_D(1-x_D)]^{1/2}\}$, где γ_D и γ_C — соответственно коэфф. поглощения полос 2253 и 2243 $см^{-1}$, т. е. **I** и комплекса; $z=1+$ $+[V_E-x_D(V_E-V_D)]/K$; V_E, V_D — молярные объемы эфира и **I**; K — константа ассоциации. Дифференцирование этой функции по x_D при условии $K\gg V_E$ и V_D позволяет найти γ_G в точках $x_D=0$ и $x_D=1$. Зная γ_D (0,20), авторы рассчитали $K=0{,}80\pm0{,}15$ $л\,моль^{-1}$, что соответствует 60% молекул, ассоциированных в комплекс с эфиром. Показано, что отношение $\gamma_C:\gamma_D$ одинаково для данной смеси (11,5) и для смеси с ди-*н*-бутиловым эфиром, в ацетоне оно равно 12,5. Установлено, что ассоциация сопровождается уширением полосы C—D и небольшим ее смещением, в частности для р-ра в пиридине смещение равно 36 $см^{-1}$ и уширение 4,1 при $\gamma_C/\gamma_D=20{,}5$. Измерения выполнены также для р-ров **I** в анизоле, *n*-диоксане, уксусном ангидриде, этилацетате и пиридине. **I** получен из смеси карбонатов кальция (15 *г*) и натрия (16 *г*) с D_2O (28 *г*) и CCl_3COCl при 110° (48 *г*, по каплям); смесь нагревалась до 160° (выход 76%). Ю. Е.

24875. Влияние температуры на молекулярные силы притяжения между конденсированными телами. Лифшиц Е. М., Докл. АН СССР, 1955, **100**, № 5, 879—881*

Найдена ф-ла молекулярных сил притяжения между конденсированными телами, учитывающая т-ру T. В выражение для сил притяжения, полученное в предыдущей работе (РЖХим, 1955, 18112), T не входит и считается равной нулю. Такое приближение возможно в случае малых расстояний $l\ll\lambda$, где λ — основные длины волн. В случае больших расстояний T не играет роли при условии $kT\ll\hbar c/l$. Условия $l\ll\hbar c/kT$ и $l\gg\lambda$ совместны при малых T. В случае комнатной т-ры может оказаться, что рассматривать взаимодействие на расстояниях $l\gg\lambda$, полагая $T=0$, нельзя. Ф-ла молекулярных сил, учитывающая T, получена флюктуационным методом так же, как и ранее (см. ссылку выше). В выражение средних квадратов флюктуаций входит в качестве множителя функция Планка $(1/2)\,\mathrm{ctgh}(\hbar\omega/2kT)$. Общая ф-ла F имеет вид:

$$F=(kT/\pi c^3)\sum_{n=1}^{\infty}{\int_1^{\infty}}' p^2\xi_n^3\{[(s_n+p)/(s_n-p)^2\times$$

$$\times\exp(2p\xi_n l/c)-1]^{-1}+[(s_n+\varepsilon_n p)/(s_n-\varepsilon_n p)^2\exp(2p\xi_n l/c)-$$

$$-1]^{-1}\}\,dp,$$ $s_n=\sqrt{\varepsilon_n-1+p^2}$, $\varepsilon_n=\varepsilon(i\xi_n)$ (штрих у

суммы означает, что член $n = 0$ берется с весом $^1/_2$), где ω_n — мнимые полюса функции Планка. При $T \to 0$ выражение для F совпадает с полученным в предыдущей работе. Для случая двух металлов в предположении, что l мало по сравнению с $\hbar c / kT$, но больше $(c / e)(m / N)^{1/2}$, ф-ла для F переходит в $F = (\pi^2 / 240) \times (\hbar c / l^4) [1 - (^{48}/_9)(lkT / \hbar c)^4]$ (1), где N — плотность числа свободных электронов. Ф-ла (1) применима в узкой области и для комнатных т-р. В другом предельном случае, когда l велико, F с достаточной степенью точности равно: $F(kT / 8\pi l^3) [(\varepsilon_0 - 1) / (\varepsilon_0 + 1)]^2$, где ε_0 — диэлектрич. постоянная. Следующие члены общей ф-лы для F убывают в данном случае экспоненциально. Отсюда следует, что при расстояниях, больших или малых по сравнению с λF, убывает как $1 / l^3$, причем коэфф. пропорц. зависит от T и ε_0. Г. С.

24876. **Клатратные соединения.** **Шленк** (Einschlussverbindungen. Schlenk W., Jr), Svensk kem. tidskr., 1955, **67**, № 10, 435—462 (нем.)

Обзор. Библ. 24 назв. М. Д.

24877. **Внутримолекулярные водородные связи О—Н—О в комплексах Co(III) с диметилглиоксимом.** **Фудзита, Накахара, Цутида** (Intramolecular O—H—O hydrogen bonds in bis-(dimethylglyoximato)-cobalt(III)-comlexes. Fujita Junnosuke, Nakahara Akitsugu, Tsuchida Ryutaro), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 8, 1541—1542 (англ.)

Измерено положение полосы О—Н в ИК-спектрах поглощения в комплексах Co(III) с диметилглиоксимом. Получены следующие результаты (в *см*$^{-1}$; DH — ион диметилглиоксима $H_3CC(NO)C(NOH)CH_2$): $H[Co(DH)_2Cl_2]$ 1725; $H[Co(DH)_2Br_2]$ 1685; $Na[Co(DH)_2(NO_2)_2]$ 1740; $[Co(OH_2)(DH)_2NO_2]$ 1700. При замене водорода на дейтерий указанные полосы пропадают, что подтверждает правильность их отнесения. Такое же низкое значение частоты О—Н было ранее получено для комплексов Ni(II), имеющих плоскую конфигурацию (Rundle R. E., Parasol M., J. Chem. Phys., 1952, **20**, 1487; Godycki L. E., Rundle R. E., Voter, Banks, J. Chem. Phys., 1951, **19**, 205; РЖхим, 1954, 15975), по аналогии с чем исследованным комплексам также приписана плоская конфигурация. В. А.

24878 К. **Введение в инфракрасную спектроскопию.** **Брюгель** (Einführing in die Ultrarotspektroskopie. Brügel Werner. Darmstadt, Dr. D. Steinkopff, 1954, XII, 366 S., ill., 49—DM (нем.)

См. также: Структура молекул: неорганич. 25393; органич. 25498, 25851; по рентген. данным 24893, 24901. Энергия связей 24787. Спектры 24941, 25165, 25399, 25400, 25496, 25500, 25509, 25522, 25558, 25565, 25568, 25585, 25601, 25608, 25619, 25660, 25678, 25683, 25687—25690, 25705, 25721, 25751, 25758, 25761—25764, 25766, 25768, 25774, 25776—25778, 25780, 25785, 25788, 25789, 25791, 25792, 25797, 25798, 25802, 25813—25817, 25833,—25835, 25838, 25841, 25845, 25849, 25853—25855; 8847Бх. Дипольные моменты и диэлектрич. св-ва. 25025, 25026, 25029, 25158, 25505, 25872, 25888, 25890, Магнитные св-ва 24981, 25513, 25514. Межмол. взаимодействие и водородная связь 25009, 25389, 25520, 27361. Приборы для исслед. строения молекул 26067—26086, 26086—26090, 26102—26106. Внутр. вращение 25070. Др. вопр. 25017, 25030—25033.

КРИСТАЛЛЫ

24879. **Структурная проблема твердых фаз.** **Новотный** (Strukturprobleme bei den Hartstoffphasen. Nowotny H.), Radex Rundschau, 1953, № 2, 41—50 (нем.)

Обзор структур в-в с высокой твердостью. Библ. 32 назв. Н. С.

24880. **Обзор структуры и некоторых магнитных свойств ферритов.** **Блэкман** (A review of the structure and some magnetic properties of ferrites. Blackman L. C. F.), J. Electronics, 1955, **1**, № 1, 64—77 (англ.)

Обзор Библ. 21 назв. Э. Г.

24881. **Влияние катионов на оптические свойства пироксенов.** **Хори** (Effects of constituent cations on the optical properties of clinopyroxenes. Hori Fukutaro), Scient. Papers Coll. Gen. Educ., Univ. Tokyo, 1954, **4**, № 1, 71—83 (англ.)

Исследовано влияние различных катионов на показатели преломления (n) клинопироксенов. В качестве первого приближения предположено, что влияние различных катионов на величину n может быть выражено линейным ур-нием типа $n = C_n + \Sigma_i a_i N_i$, где C — константа, a_i — мера влияния i-го катиона и N_i — число катионов i-го сорта в определенном объеме. Аналогично принято, что угол оптич. осей есть также аддитивная функция влияния отдельных ионов: $2V = C_{2v} + \Sigma_i a_{i2v} N_i$. Использовав оптич. данные и результаты хим. анализов нескольких десятков пироксенов, автор методом наименьших квадратов определил величины a_i для различных катионов. Различие значений $n_{изм}$ и $n_{выч}$ колеблется от 0,005 до 0,111, причем $n_{выч} > n_{изм}$. Исследовалось также влияние замещения одних катионов другими: при замене Si^{4+} на Al^{3+} в тетраэдрич. позиции значения n уменьшаются, причем влияние ионов Al^{3+}, Ti^{4+} и Fe^{3+}, повидимому, приблизительно одинаково. При замене ионов Mg^{2+}, Ca^{2+} и Fe^{2+} на ионы Al^{3+}, Ti^{4+}, Cr^{3+} и Fe^{3+} в октаэдрич. пустотах n заметно увеличиваются. Замена Fe^{2+} на Ca^{2+} и затем на Mg^{2+} ведет к уменьшению n. Влияние замещения ионов на углы оптич. осей: замена Si^{4+} на Al^{3+} в тетраэдрич. координации сопровождается увеличением угла $2V$; влияние Mg^{2+} и Fe^{2+} в октаэдрич. позициях подобно, Ca^{2+} — противоположно. При замене 1% Ti^{4+} на Mg^{2+}, Ca^{2+} или Fe^{2+} величина угла падает не менее чем на 3°; присутствие ионов Na^+ и K^+ увелич. угол $2V$ при замене ими ионов Ca^{2+}, Mg^{2+} или Fe^{2+}. С. Б.

24882. **Пространственные решетки.** **Томкеев** (Space lattices. Tomkeieff S. I.), Mineral. Mag., 1955, **30**, № 229, 625—632 (англ.)

Рассматриваются возможные типы пространственных решеток (решетки Бравэ) и их симметрия. Всего рассмотрено 20 решеток: 1 одномерная, 5 двумерных и 14 трехмерных. Симметрия и тип решетки характеризуются симметрич. числом и числом степеней свободы. Для трехмерных решеток симметрич. числом служит число плоскостей *hkl* (общая простая форма) голоэдрич. класса соответствующей системы. Число степеней свободы определяется числом независимых переменных параметров, которые необходимы для характеристики решетки. Построена общая диаграмма, дающая представление о всех возможных 20 решетках в их генетич. связи. М. У.

24883. **Формулы преобразования индексов в двойниковых кристаллах.** **Андрюс, Джонсон** (Formulae for the transformation of indices in twinned crystals. Andrews K. W., Johnson W.), Brit. J. Appl. Phys., 1955, **6**, № 3, 92—96 (англ.)

Из рассмотрения рентгеновской диффракционной картины двойниковых кристаллов выведены ф-лы, которые выражают индексы плоскости $(h_2\ k_2\ l_2)$ для одного из сдвоенных монокристаллов через индексы $(h_1 k_1 l_1)$ — для другого, а также ф-лы для преобразования оси зоны. Выведены соотношения (в матричной форме), применимые к любой кристаллич. системе и

позволяющие индицировать рентгенограммы двойников с осью двойникования (UVW) или плоскостью двойникования (HKL). Даны частные ф-лы для куб. кристаллов. Приведены примеры применения матриц и ф-лы двойникования на плоскостях {111} в куб. кристаллах, а также для гексагонального Ti и ромбоэдрического α-U. Г. Г.

24884. О некоторых геометрических характеристиках атомных решеток различных структурных типов кубической системы (типы: NaTl, NaCl, ZnS и другие). Максимов А., Ж. техн. физики, 1955, **25**, № 10, 1735—1740

Системы индексов диффракционных максимумов на рентгенограммах структур куб. системы закономерны, и к ним могут быть применены методы теории целых чисел. Найдено, что суммы квадратов индексов (Σh^2) для куб. гранецентрированных структур выражаются ур-ниями: $P_k = \Sigma h^2 = 8k + 3$; $Q_k = \Sigma h^2 = 8k$ и $R_k = \Sigma h^2 = 8k + 14$ ($k = 0, 1, 2, 3 \ldots$). Показано, что из ряда последовательных отражений типа $P_1Q_1P_2Q_2P_3Q_3 \ldots \ldots P_kQ_k$ (или соответственно рядов PR и QR) можно выделить произвольную часть с граничными P и Q, причем для симметричных членов ее справедливы выражения: $(\Sigma h^2)_i + (\Sigma h^2)_{s-i} = \text{const} = K$ и $\sin^2\theta_i + \sin^2\theta_{s-i} = \text{const} = C$. С помощью этих выражений можно уточнить значения $\sin\theta$ и параметр решетки $a = (\lambda/2)\sqrt{K/C}$. Дан пример расчета рентгенограмм для структур типа NaTl, имеющих лишь последовательность отражений P_k и Q_k. У. А.

24885. О точности определения координат легких атомов в кристаллах комплексных соединений платины хлорамминовых рядов. Порай-Кошиц М. А. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1954, № 28, 183—201

На примере соединений $[(NH_3)_2Cl_4Pt]$, $[(NH_3)_4Cl_2Pt]Cl_2$, $[(NH_3)_2Cl_2Pt]$ показано, что теоретич. ф-лы для средней ошибки в определении координат атомов, предложенные ранее (Китайгородский А. И., Рентгеноструктурный анализ, М., 1950, 512) мало пригодны к соединениям, в состав которых входят атомы с резко различными атомными номерами. Для косвенной оценки надежности получаемых результатов (и выявления ложных максимумов) автор рекомендует графическое построение параллельных друг другу максимумов F- и F^2-рядов. Указывается, что уточнение координат легких атомов в присутствии тяжелого лучше производить по кривым распределения функции F^2-ряда, а не F-ряда, так как в последнем случае обрыв ряда играет более существенную роль. На основании имеющегося эксперим. материала отмечено, что приблизительная точность определения атомов Cl в присутствии атома Pt (отношение ат. номеров 1 : 4): а) при исследовании на излучении Cu$<$0,1 $кX$, б) при исследовании на излучении Mo$<$0,04—0,05 $кX$, в) при расчете трехмерного распределения функций (Mo-излучение) $<$0,02—0,025 $кX$. Точность определения координат групп NH_3 в присутствии Pt (отношение ат. номеров 1 : 8): а) при исследовании на излучении Cu максимумы, отвечающие группам NH_3, могут вовсе не выявиться, смещение максимумов может достигать 0,3—0,4 $кX$, б) при исследовании на излучении Mo ошибка достигает 0,1—0,2 $кX$, в) расчет трехмерного распределения при благоприятных условиях дает ошибку $<$0,03—0,04 $кX$, при наложении ложных максимумов на основной она может достигать 0,1 $кX$. На основании проведенного анализа сделан вывод, что хлороаммиачные соединения Pt являются неподходящими объектами для обнаружения связи между структурой и закономерностью трансвлияния (малая точность определения расстояния Pt — NH_3). А. А.

24886. Влияние некоторых типов дефектов структуры на геометрию кристалл-диффракционных максимумов. Яворский И. В., В сб.: Кристаллография, 1955, вып. 4, 162—182

Анализируется влияние некоторых предельных случаев нарушения периодичности структуры на форму диффракционных максимумов. Рассмотрены случаи одномерной и двумерной (упорядоченность в одном или двух направлениях) диффракций, а также диффракции от аморфных в-в и от слоистых минералов типа графита. М. У.

24887. Определение абсолютной конфигурации оптически активных соединений с помощью рентгеновских лучей. Кондзуми, Накацу (X線による光學活性化合物のabsolute configurationの決定 小泉正夫, 中津和三), 科學, Кагаку, 1955, **10**, № 6, 6—8 (япон.)

Обзор. Библ. 10 назв. Э. Г.

24888. Четкие и интенсивные пучки рентгеновских лучей и применение их в рентгеновской кристаллографии. Роз, Барро (Faisceaux X intenses et bien définis en radiocristallographie. Rose A.-J., Barraud J.), Bull. Soc. franç. minéral et cristallogr., 1954, **77**, № 4—6, 734—740 (франц.)

Рассматриваются принципы фокусировки рентгеновских лучей. Сформулированы главные условия отражения (в частности для случая точечного отражения при точечном источнике и неподвижном кристалле). В приведенной таблице методов фокусировки указаны различные приемы фокусировки монокристаллами и поликристаллами. Для монокристаллов рассмотрены случаи поли- и монохроматических излучений. При монохроматич. излучении выделены методы движущегося (поворачивающегося) кристалла и методы изогнутого кристалла. Рассмотрены также методы фокусировки рентгеновских лучей по линии и в одной точке. В качестве примера фокусировки поликристаллами описывается болиновская фокусировка и фокусировка различными цилиндрич. поверхностями, покрытыми кристаллич. порошком. М. У.

24889. Изменения тонкой структуры молотого кобальта. Кохановская (Změny jemne struktury mletého kobaltu. Kochanovská Adéla), Českosl. časop. fys., 1955, **5**, № 2, 181—191 (чеш.), Чехосл. физ. ж., 1955, **5**, № 2, 201—213 (русск., рез. англ.)

Дебаеграммы куб. модификации Co, подвергнутой размолу в течение различного времени (0,5—96 час.), свидетельствуют об изменениях во время размола тонкой структуры вследствие пластич. деформации. Интенсивность линии (200), характерной для куб. модификации, при размоле быстро ослабляется, через 8 час. перестает быть заметной, но снова появляется после 48-часового размалывания; по мере увеличения продолжительности размалывания ее интенсивность возрастает. Интенсивность линий (111), (022), (113) и (222), общих для куб. и гексагональной модификаций, уменьшается значительно медленнее. Эти линии не исчезают вследствие размола, а лишь постепенно расширяются. Одновременно с исчезновением линий (200) появляются линии (102), (103) и (201) гексагональной модификации, для которых характерна максим. резкость после 8-часового помола. При дальнейшем размалывании они становятся диффузными. Автор предполагает, что процессы, вызываемые размалыванием, происходят по следующей схеме: первая стадия состоит в превращении метастабильной куб. модификации в стабильную гексагональную под влиянием пластич. деформации, что сопровождается возникновением в решетке ошибок в наложении слоев; вторая стадия, начинающаяся при более длительном помоле, состоит либо в образовании и концентрировании в решетке гексагональной формы «слоевых

ошибок роста», либо в обратном переходе гексагональной модификации в кубическую (вследствие местного разогрева). Этот переход является необратимым вследствие наличия избытка кислорода в решетке. Оба указанных предположения позволяют объяснить появление линии (200) после длительного размалывания. Кривые термич. анализа, проведенного как в восстановительной, так и в особенности в окислительной среде, свидетельствуют о значительных качеств. различиях в свойствах размолотого и не подвергавшегося размалыванию Co. Toman

24890. **Новейшие исследования графита.** Арнольд (Neuere Untersuchungen an Graphit. Arnold Richard), Z. angew. Phys., 1955, **7**, № 9, 453—460 (нем.)

Обзор исследований структуры, свойств и областей применения графита. Библ. 58 назв. Л. Р.

24891. **Влияние высоких давлений на молекулярную структуру каменных углей.** Разумова Л. Л., Касаточкин В. И., Воларович М. П., Докл. АН СССР, 1955, **103**, № 6, 1033—1034

С целью выяснения влияния высоких давлений на органич. массу каменных углей проведено рентгенографич. исследование образцов витренизированной части углей марок Г, К, ПС, окисленного угля марки К, антрацита и гуминовых к-т из выветрелого угля после 10-минутного воздействия направленной нагрузки в 20 000 *кг/см*^{2}. Рентгенограммы получены на излучении Cu-K_α на плоскую пластинку при направлении первичного пучка, перпендикулярном направлению действовавшего усилия. На рентгенограммах образцов из углей К и ПС обнаружена текстура, соответствующая возникновению структурной анизотропии в образцах (плоскости углеродных сеток преимущественно перпендикулярны действовавшему давлению). На рентгенограммах порошков этих образцов, снятых в цилиндрич. камерах диам. 86 *мм* на излучении Cu-K_α, заметно расширение полосы 002 и возрастание интенсивности фона независимого рассеяния по сравнению с рентгенограммами тех же образцов до воздействия давления. Это наблюдение, указывающее на ухудшение межсеточной упорядоченности в образцах под действием примененных давлений, служит свидетельством молекулярного механизма явления возникновения структурной анизотропии в образцах из-за поворотов отдельных углеродных сеток. Способность к воспроизведению структурной анизотропии у углей под действием давления совпадает с их способностью переходить в жидкотекучее состояние под действием т-ры. Высказано предположение, что под давлением витренизированная масса каменных углей также переходит в пластич. состояние с деструкцией в боковых цепях пространственного полимера угля, в результате чего могут осуществляться повороты сеток, приводящие к возникновению структурной анизотропии образца. Отсутствие или малая степень анизотропии после воздействия таких же давлений на образцы из углей марки Г, окисленного К, антрацита и гуминовых к-т выветрелого угля объяснено относительной жесткостью их структуры. Л. Р.

24892. **Стандартные порошкограммы для Nb_2O_5 и Ta_2O_5.** Февель, Ринн (Powder diffraction standards for niobium pentoxide and tantalum pentoxide. Frevel L. K., Rinn H. W.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 8, 1329—1330 (англ.)

Приведены данные для 2 модификаций Nb_2O_5 (I) и Ta_2O_5 (II). Моноклинные модификации по структуре близки к колумбиту (Sturdivant J. H., Z. Kristallogr., 1930, **75**, 88). Параметры кристаллич. решетки: **I** *a* 7,31, *b* 15,72, *c* 10,75 А, β 120°42', *n* = 12; **II** *a* 7,32, *b* 15,55, *c* 10,79 А, β 120°36', *n* = 12. Ромбич. модификации имеют псевдогексагональную ячейку с параметрами: **I** *a* 3,607, *c* 3,925 А, *n* = 0,5; **II** *a* 3,60 ± 0,02, *c* 3,88 ± 0,01 А. При нагревании псевдогексагональной модификации **I** в течение 16 час. при 700° она превращается в моноклинную модификацию. Л.Ш.

24893. **Структура диселеноцианата селена.** Акснес, Фосс (The structure of selenium diselenocyanate. Aksnes Ola, Foss Olav), Acta chem. scand., 1954, **8**, № 4, 702—703 (англ.)

Предварительное сообщение. С помощью проекций Паттерсона и Фурье определена структура $Se(SeCN)_2$. Параметры решетки: *a* 10,07, *b* 13,35, *c* 4,48 kX, *n*=4, ф. гр. *Pnma*. Установлен изоморфизм $Se(SeCN)_2$ с $S(SCN)_2$ (РЖХим, 1954, 26966). Расстояние Se — Se 2,33 А, ∠SeSeSe 101°. А. А.

24894. **О полиморфизме. II. Структура и полиморфизм эвкриптита (низкотемпературного $LiAlSiO_4$).** Винклер (Betrachtungen zur Polymorphie. II. Struktur und Polymorphie des Eukryptits (Tief-$LiAlSiO_4$). Winkler Helmut G. F.), Heidelber. Beitr. Mineral. und Petrogr., 1954, **4**, № 1/2, 233—242 (нем.)

Рентгенографическим исследованием низкотемпературной модификации $LiAlSiO_4$ (эвкриптит) установлено, что она изоструктурна не низкотемпературной модификации кварца (как это можно было предположить на основе изоструктурности высокотемпературных модификаций $LiAlSiO_4$ и кварца), а минералам группы фенакита (Be_2SiO_4) и виллемита (Zn_2SiO_4). Сопоставляются структуры эвкриптита и высокотемпературной модификации $LiAlSiO_4$ (Acta crystallogr., 1948, **1**, 27). Высказано предположение о механизме полиморфного превращения, которое имеет место в данном случае. Предварительное сообщение см. РЖХим, 1953, 2779. Часть I см. РЖХим, 1955, 13470. В. Ф-К.

24895. **О полиморфизме. III. К кристаллоструктурному объяснению термического полиморфизма.** Винклер (Betrachtungen zur Polymorphie. III. Zur kristallstrukturellen Deutung der thermischen Polymorphie. Winkler Helmut G. F.), Z. anorgan und allgem. Chem., 1954, **276**, № 3-4, 169—192 (нем.)

Предложена классификация типов полиморфных превращений, базирующаяся на оценке термодинамич. величин: т-ры превращения, изменении внутренней энергии и энтропии при превращении. Обсуждаются преимущества этого принципа классификации перед структурно-геометрическим принципом Бургера (Buerger M. J., в кн. Smoluchowski, Mayer, Weyl «Phase Transformationsin Solids», New York, 1951, 183). В. С.

24896. **Рентгенографический анализ гидратов сульфатоалюминатов кальция.** Фратини, Скиппа, Туррициани (Analisi röntgenografica dei solfoalluminati idrati di calcio. Fratini Nicola, Schippa Giovanni, Turriziani Renato), Ricerca scient., 1955, **25**, № 1, 57—61 (итал.; рез. франц., англ., нем.)

Синтезированы и рентгенографически исследованы $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ (I) и $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$ (II). Для **II** определены параметры решетки и обнаружена структурная аналогия с другими алюминатами; для **I** доказана идентичность с природным минералом эттрингитом. Параметры решетки: **I** *a* 11,30 ± ± 0,05, *c* 21,40 ± 0,05 А, ф. гр. C6/*mmc*; **II** *a* 8,85 ± ± 0,05, *c* 9,01 ± 0,03 А, $\rho_{выч}$ 1,92, *n* = 2. Л. Ш.

24897. **Вэракит, кальциевый аналог анальцима, новый цеолитный минерал.** Стейнер (Wairakite, the calcium analogue of analcime, a new zeolite mineral. Steiner A.), Mineral. Mag., 1955, **30**, № 230, 691—698 (англ.)

В провинции Вэракей (Новая Зеландия) найден новый минерал, Ca-аналог цеолитного минерала анальцима, названный вэракитом (I). Встречен I в туфовых песчаниках и брекчиях Плеоцен-Плейстоценового возраста, подвергшихся воздействию гидротермальных

флюидов. Т-ра образования минерала 200—250°, давл. 55—265 *ат*. Условия кристаллизации — щелочные. Генезис I : 1) гидротермальное замещение и раскристаллизация андезина, 2) кристаллизация из гидротермальных р-ров, заполняющих поры и каверны; pH р-ров неизвестен, содержание Ca в них велико. I образует друзы и массивные агрегаты, бесцветен или белый, блеск стеклянный, черта белая, хрупкий, уд. вес 2,26, твердость 5,5—6. Показатели преломления: n_p=1,498, n_g = 1,502, $n_g - n_p$ = 0,004, 2 *V* колеблется от 70 до 105°. Характерны пластинки полисинтетич. двойников вытянутой формы, индивиды сдвойникованы под углом 90°. Кривая дегидратации типична для цеолитов. С HCl минерал образует гель. Хим. анализ чистого материала (в %): SiO_2 55,9; Al_2O_3 23,0; CaO 11.7; SrO 0,05; Na_2O 1,06; K_2O 0,16; Cs_2O 0,017; Rb_2O 0,0003; H_2O^+ 8,35; H_2O^- 0,15. Замещение Na на Ca не изменяет соотношения Al : Si. Ф-ла, вычисленная из хим. анализа: $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 2H_2O$. Обзор хим. анализов 30 анальцимов на K, Na и Ca показывает что: 1) изоморфизм между анальцимом и I ограничен; 2) большинство образцов ближе по составу к анальциму; 3) замещения Na на Ca и K ограничены областью содержания Na 50—100%. Г. С.

24898. Рентгенографическое исследование вэракита и некубического анальцима. Кумс (X-ray observations on wairakite and non-cubic analcime. Coombs D. S.), Mineral Mag., 1955, **30**, № 230, 699—708 (англ.)

Материалом для исследования послужили образцы, описанные Стейнером (см. пред. реф.): октаэдрич. кристалл 15 *мм* в поперечнике и несколько небольших осколков. Плоскости кристаллов тусклые, однако на гониометре установлена их близость к куб. граням {111} и {211}. Минерал двуосный, тонко сдвойникованный. В скрещенных николях наблюдаются отдельные пластинки, расположенные под прямым углом друг к другу. Вэракит кристаллизуется в куб. сингонии, но при охлаждении переходит в моноклинную, при этом характер двойникования усложняется. По вейссенбергограмме на основе объемноцентрированной анальцимовой ячейки вычислены параметры: *a* 13,69, *b* 13,68, *c* 13,56 A, β 90,5°, *n* = 8; ф. гр. *I* 2/*a* или *Ia* (рефлексы, соответствующие ф. гр. *Ia3d*, слабые или оч. слабые). Положения Si и Al сравнимы с положением этих ионов в структуре анальцима; Ca занимает два типа положений, подобно Na в анальциме. Для вэракита, двупреломляющих природного и синтетич. анальцимов получены порошкограммы в камерах диам. 19 *см* (приведены значения межплоскостных расстояний), которые обнаруживают раздвоение многих линий, что показывает на понижение симметрии от куб. Раздвоение на порошкограммах вэракита линий, соответствующих линиям 100 и 800 анальцима, автор рассматривает как результат наличия двух ячеек с *a* 13,68 и 13,56 A (у анальцима 13,7), являющегося следствием замещения атомами Ca только половины атомов Na. Анальцимы дают на порошкограммах широкие или расщепленные линии (за исключением отражений *h*00), что позволяет предположить переход куб. анальцима в тригональный с *a* 11,91 A, α 109°42,5′. На основе оптич. аномалии анальцима делается предположение, что минерал является только псевдокуб. вследствие упорядочения в расположении атомов Si и Al. Изотропные модификации анальцима не существуют. Наблюдаются лишь различные стадии трансформации от куб. симметрии, обусловленные процессом упорядочение-разупорядочение в отношении атомов Si и Al. Автор различает следующие модификации анальцима: 1) строго куб., изотропная, ф. гр. *Ia3d* (синтетич. образцы); 2) двупреломляющая и двуосная с отклонением размеров ячейки от куб.; 3) тригональные или близкая к ней с ромбоэдрич. углом ~ 90,5°. Возможна и более низкая симметрия анальцима. Это позволяет использовывать анальцим как геотермометр. Г. С.

24899. Минералогия и кристаллическая структура шамозита. Юэлл (Mineralogy and crystal structure of chamosite. Youell R. F.), Nature, 1955, **176**, № 4481, 560—561 (англ.)

При изучении характера отражений дебаеграмм шамозита обнаружено, что интенсивность рефлексов (20*l*) варьирует для различных образцов от сильных и четких до слабых и диффузных. Атор связывает это явление с разупорядочением в упаковке слоев в направлении оси-*a* (сдвиг на *a*/3). Смещение каждого слоя приводит к изменению симметрии шамозита от гексагональной к моноклинной. Сопоставляя характер рефлексов с составом минерала и его парагенезисом, автор приходит к выводу, что разупорядоченные шамозиты содержат малое кол-во Fe и большое Al. Окисление шамозита также равносильно его разупорядочению: и в том и в другом случае ион бо́льшего радиуса замещается ионом меньшего радиуса ($R_{Fe^{2+}}$ = 0,83, $R_{Fe^{3+}}$ = 0,67, $R_{Al^{3+}}$ = 0,57). Поэтому разупорядочение шамозита эквивалентно его замещению каолинитом, упорядочение — сидеритом. Переход от упорядоченного шамозита к разупорядоченному аналогичен переходу от упорядоченной огнеупорной глины к разупорядоченному метагаллуазиту. Г. С.

24900. Стевенсит, минерал монтмориллонитового типа с наличием смешанных слоев. Бриндли (Stevensite, a montmorillonite-type mineral showing mixed-layer characteristics. Brindley G. W.), Amer. Mineralogist, 1955, **40**, № 3—4, 239—247 (англ.)

Найденный недавно в Нью-Джерси минерал, обнаруживающий аномально низкую способность к катионному обмену, исследовался рентгенографически, электронографически и на набухание в органич. жидкостях. Показано, что минерал принадлежит к монтмориллонитовой группе минералов. На рентгенограммах обнаружен рефлекс с *d* ~24 A. Моноклинных отражений не наблюдается. По отражениям *hk*0 найден параметр *b* = 9,12 A. При нагревании до 400° базисное расстояние уменьшается до 9,6 A. При набухании стевенсита в различных органич. жидкостях эти расстояния увеличиваются до 30 A. Предполагается, что минерал состоит из последовательно смешанных слоев с базисным расстоянием 9,5—10 и 14—15 A, причем только последние подвержены (подобно слоям в монтмориллоните) изменению при набухании или нагревании. В электронном микроскопе обнаруживаются только очень тонкие пластинки с неправильными очертаниями, как и у других монтмориллонитов. Н. Ш.

24901. Кристаллическая структура алифатической двуосновной кислоты $C_4H_4O_6 \cdot 2H_2O$. Гупта (The crystal structure of the aliphatic dibasic acid $C_4H_4O_6 \cdot 2H_2O$. Gupta M. P.), Canad. J. Chem., 1955, **33**, № 9, 1450—1451 (англ.)

Ранее на основании определения параметров решетки, числа молекул и ф. гр. (РЖХим, 1955, 9091) было показано, что в кристаллич. состоянии молекула $C_4H_4O_6 \cdot 2H_2O$ имеет *транс*-конфигурацию и является производной фумаровой к-ты, а не малеиновой. Построение двумерных проекций Паттерсона и Фурье подтвердило этот вывод. В структуре молекулы связаны друг с другом с помощью молекул H_2O в цепи вдоль [102]; группы COOH соседних молекул не образуют водородных связей. Э. Г.

24902. 4-аминосалициловая кислота. Крц. Мак-Крон (4-aminosalicylic acid. Krc John, Jr,

М с С r o n e W. C.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 9, 1503—1504 (англ.)

Кристаллы 4-аминосалициловой к-ты получены из водн. р-ра ацетона (1 : 1). Кристаллы моноклинной сингонии. Пластинки вытянуты параллельно оси *b*; простые формы: {201}, {100}, {001} и {110}. Параметры решетки: *a* 24,62, *b* 3,795, *c* 7,239, β=108,6°, ρ 1,545, *n* = 4. Показатели преломления (5893A; 25°): n_p 1,536, n_m 1,695, n_g 1,99, 2*H* = 100°, 2*V* = 87°. Дисперсия сильная, *r* > *v*; плоскость оптич. осей (010); угол $n_g : a$ 26°. Мол. рефракция (5893A; 25°) 38,8; т. пл. 220°. Приводится 40 значений *d*. У. А.

24903. Размеры элементарной ячейки γ-лауриновой и γ-миристиновой кислот. Л о м е р (Unit-cell dimensions of γ-lauric and γ-myristic acids. L o m e r T. R.), Nature, 1955, **176**, № 4483, 653—654 (англ.)

Кристаллы γ-форм лауриновой (**I**) и миристиновой (**II**) к-т получены из соответствующих α-форм (хранившихся более 2 лет в лаборатории при комнатной т-ре). Параметры решетки определены по порошкограммам: **I** *a* 22,1, *b* 5,24, *c* 32,0 А, β 99°58′, ρ 1,09, *n*=12; **II** *a* 22,2, *b* 5,14, *c* 37,2 А, β 100°50′, $\rho_{рент}$ 1,09, *n*=12; возможные ф. гр. для **I** и **II**: *Pn*, *P*2 / *n* или $P2_1 / n$. **II** легко превращалась в α-форму при нагреве до т-ры, близкой к точке плавления. У. А.

24904. Кристаллизация и элементарная ячейка абиетиновой кислоты. Т а к а м а ц у (On the crystallisation and unit cell of abietic acid. T a k a m a t s u T o s h i a k i), J. Scient. Res. Inst., 1953, **47**, Dec., 128—132 (англ.)

Изучены некоторые физ. свойства кристаллов абиетиновой к-ты. Т-ра плавления: 159—161°. Отмечен значительный пьезоэффект параллельно оси *b*, свидетельствующий об отсутствии плоскости симметрии. Параметры решетки определены по рентгенограммам колебания и порошка (λ Cu - K_α): *a* 14,1, *b* 12,0, *c* 11,6 kX, β 112°30′, ρ 1,09, *n* = 4, ф. гр. $P2_1$. А. А.

24905. Размеры элементарной ячейки для гидрата мальтозы и некоторых ацильных производных сахаров. Ф р е н ч (Unit-cell data for maltose hydrate and some acyl saccharide derivatives. F r e n c h D e x t e r), Acta crystallogr., 1954, **7**, № 1, 136—137 (англ.)

Приведены значения параметров решетки для 23 сахаров и их ацильных производных. А. А.

24906. Структура производного криптоплеурина. Ф р и д р и к с о н с, М а т и с о н (Structure of a derivative of cryptopleurine. F r i d r i c h s o n s J., M a t h i e s o n A. McL.), Nature, 1954, **173**, № 4407, 732—733 (англ.)

Алкалоид криптоплеурин и его производные отличаются высокой токсичностью. Хим. и спектрофотометрич. методы не позволили определить его мол. структуру. С помощью рентгеноструктурного анализа определена мол. структура иодметилата *dl*-изокриптоплеурина, полученного кипячением иодметилата криптоплеурина с 20%-ным р-ром KOH и перекристаллизацией из H_2O. С помощью рентгенограмм вращения и вейссенбергограмм определены параметры решетки: *a* 9,95, *b* 24,2, *c* 9,95 А, β 112°, $\rho_{выч}$ 1,548, $\rho_{эксп}$ 1,54, $n = 4C_{25}H_{30}O_3NJ$, ф. гр. $P2_1/n$. Положения атомов определены с помощью двумерных и обобщенных проекций Паттерсона. Рациональное название соединения: 2, 3, 6-триметоксифенантро-[9,10-*b*]-хинолизидин. А. А.

24907. Ацетат гидрокортизона. Ш е л л (Hydrocortisone acetate. S h e l l J o h n W.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 10, 1665—1666 (англ.)

Кристаллы ацетата гидрокортизона получены из водн. р-ра ацетона; в органич. р-рителях за исключением диметилформамида в-во растворяется слабо. Кристаллы моноклинной сингонии; простые формы: {100}, {001}, {110}, {011}, {031}. Параметры решетки: *a* 8,85, *b* 13,64, *c* 8,84, β 102,3°, *n* = 2, ρ 1,289. Показатели преломления: $n_p = 1{,}543$, $n_m = 1{,}589$, $n_g = 1{,}627$; 2*V* = 83,5°. Ориентация оптич. осей: *y* ‖ *b*, угол *z* : *a* 16°. Мол. рефракция *R* = 105,3, т. пл. 224°. Кристаллы нестабильного сольвата, полученные при кристаллизации из диметилформамида, имеют ромбич. сингонию с простыми формами: {110}, {010}. Параметры решетки: *a* 15,2, *b* 24,74, *c* 7,71. Показатель преломления (5893 A; 25°) $n_p = 1{,}558$; ориентировка оптич. осей: *X* = *c*; *Y* = *a*. У. А.

24908. Кристаллическая структура и физические свойства CdSe. А о к и, Т а н а к а. (CdSeの結晶構造と物理的性質. 青木昌治, 田中昭二), 應用物理, Оё буцури, J. Appl. Phys. Japan, 1955, **24**, № 3, 113—117 (япон.; рез. англ.)

Электронографически исследованы образцы CdSe, приготовленные различными методами. Наблюдался переход куб. модификации CdSe в гексагональную при нагревании в вакууме или в атмосфере H_2. Изучалась зависимость электропроводности, термо-э. д. с. от т-ры и оптического поглощения и фотопроводимости CdSe от длины волны для обеих кристаллич. форм. На основании особенностей изменения этих свойств в гексагональной модификации предположено, что в ее кристаллах содержится сверхстехиометрич. избыток Cd. В. Г.

24909. Кристаллы комплексных соединений металлов платиновой группы (статья 12). Л я ш е н к о М. Н., Тр. ин-та кристаллогр. АН СССР, 1954, № 9, 335—348

Проведено кристаллооптич. и гониометрич. исследования следующих соединений Pt(2+): K_2PtX_4, $K[Pt(NH_3)X_3] \cdot H_2O$, $[Pt(NH_3)_2X_2]$-*цис* и -*транс*, $[Pt(NH_3)_3X]X$ и $[Pt(NH_3)_4]X_2 \cdot nH_2O$, где X = Cl, Br и NO_2. Приведены соответствующие константы. А. А.

24910. Изучение тонких металлических слоев посредством эллипсометрии отраженного света. М о р е - Б а й и (Étude des couches métalliques minces par ellipsométrie de la lumière réfléchie. M o r e t - B a i l l y J.), J. phys. et radium, 1955, **16**, № 7, 69S (франц.)

Наблюдалось изменение состояния поляризации света при отражении от тонких Al-пленок, полученных сублимацией на стекло, в зависимости от их толщины. Измерения велись при длине волны 0,546 μ и угле падения 45°. Для толстых слоев показатель преломления равен 0,75, а коэфф. поглощения 4,88. Слои толщиной <50 А полностью окислены и имеют малую оптич. плотность. Разность фаз основных компонент отраженного поляризованного света меняет знак при толщине 63 А. Отношение амплитуд и оптич. плотность очень мало изменяются в интервале толщин 105—200 А. М. Н.

24911. К оценке толщины слоя Бейльби. Я м а г у т и (Zur Abschätzung der Dicke der Beilby-Schicht. Y a m a g u c h i S h i g e t o), Z. Phys., 1955, **140**, № 6, 577—580 (нем.)

Для оценки толщины *h* слоя Бейльби, образовавшегося на поверхности хромистой и никелевой сталей при механич. обработке, использован метод получения оксидных отпечатков (Mahla E. M., Nielsen N. A., J. Appl. Phys., 1948, **19**, 378), просматриваемых в электронном микроскопе. Отпечатки получали окислением поверхности в расплаве $KNO_3 + NaNO_3$ и отделением окисленного слоя в спирт. р-ре брома. На отпечатке с образца, шлифованного на наждачной бумаге, не видна структура металла, следовательно, в этом случае *h*>150 А (т. е. толщины отпечатка). На отпечатке с образца, обработанного ювелирной пилой, видна

структура металла. В этом случае $h < 150$ А. Для определения толщины слоя, в котором произошло превращение аустенита в феррит в хромоникелевой стали при механич. полировке, образцу придавали клиновидную форму и с тонкого края снимали электронограмму при напряжении 170 *кв*. Из соотношения интенсивностей линий, принадлежащих обеим фазам и толщины края, вычисленной с помощью теории многократного рассеяния электронов (Ellis S. G., Phys. Rev., 1952, **87**, 970), найдено, что толщина превращенного слоя равна 250 А. И. Т.

24912. **Влияние облучения в реакторе на превращение белого олова в серое. Флиман, Диенеш** (Effect of reactor irradiation on the white-to-grey tin transformation. Fleeman Jerome, Dienes G. J.). J. Appl. Phys., 1955, **26**, № 6, 652—654 (англ.)

С помощью дилатометрич. измерений обнаружено, что скорость превращения $\beta \rightarrow \alpha$-Sn под влиянием предварительного облучения нейтронами сильно увеличивается по сравнению с практически равной нулю скоростью превращения в чистых необлученных образцах β-Sn. Облучение в реакторе производилось при т-ре жидкого азота, дилатометрич. измерения скорости превращения — при т-рах от —60 до —20°. При каждой т-ре скорость превращения хорошо воспроизводима. Она максимальна при —30°. Добавление кристалликов α-Sn, как известно, ускоряет превращение $\beta \rightarrow \alpha$. Повидимому, дефекты, образующиеся в решетке β-Sn при облучении, играют ту же роль, что и кристаллики α-Sn: они служат центрами или зародышами кристаллизации стабильной α-фазы. Природа этих дефектов не установлена. Ш. К.

24913. **Распределение примеси в кристаллах, выращенных из неперемешиваемых расплавов с примесями. Хьюм** (On the distribution of impurity in crystals grown from impure unstirred melts. Hulme K. F.), Proc. Phys. Soc., 1955, **B68**, № 7, 393—399 (англ.)

Известно, что при выращивании кристалла из неподвижного или слабо перемешиваемого расплава, содержащего примеси, образуется пограничный слой с переменной конц-ией примеси. Дано точное решение задачи о скорости достижения равновесного состояния в этом слое для всех значений коэфф. сегрегации (отношение конц-ии примеси в кристалле к ее конц-ии в расплаве на поверхности раздела). Вычислено распределение примеси в растущем кристалле для различных коэфф. сегрегации. А. Х.

24914. **Кристаллооптические свойства органических соединений. IV. 2-фенил-1,2,3,2 Н-триазолил-4-карбинол и продукты его окисления. Касл** (Optical crystallographic properties of organic compounds. IV. 2-Phenyl-1,2,3,2H-triazol-4-ylcarbinol and its oxidation products. Castle Raymond N.), Mikrochim. acta, 1953, № 3, 196—199 (англ.)

Кристаллооптически исследован 2-фенил-1,2,3,2Н-триазолил-4-карбинол, его альдегид и карбоксикислота. Оптич. константы этих соединений измерены на кристаллах, погруженных в иммерсионную жидкость. Найдено, что все они принадлежат к ромбич. сингонии. Различие в оптич. константах достаточно велико, так что им можно пользоваться для идентификации этих соединений. Кристаллы карбинола и кислоты характеризуются очень большой дисперсией угла оптич. осей. Кристаллы альдегида отличаются очень высоким положительным двупреломлением ($n_g - n_p = 0,356$). Эта особенность в сочетании с плоской формой кристаллов позволяет считать, что молекулы кристалла ориентированы параллельно оси n_g индикатрисы. Исследованы процессы и т-ра плавления чистых кристаллов и их смесей. Результаты работы не позволяют обнаружить внутреннюю связь между константами исследованных соединений. Часть III см. РЖХим, 1955, 21250. Н. В.

24915. **Роль коллоидных частиц в происхождении винтовых дислокаций. Серс** (The origin of screw dislocations— role of colloidal particles. Sears G. W.), Acta metallurgica, 1955, **3**, № 3, 299—300 (англ.)

Возникновение дислокаций на поверхности больших граней пластинок CdJ_2 объяснено тем, что с поверхностью грани сталкиваются субмикроскопич. колл. частицы, и в дальнейшем рост пластинок происходит около этих частиц. С. Я.

24916. **Графический метод исключения потерь проводимости при измерениях ε′ и ε″ на километровых волнах; применения. Меннель** (Élimination graphique de terme de conductivité dans les mesures de ε′ et ε″ en ondes kilométriques; applications. Meinnel J.), Onde électr., 1955, **35**, № 338, 468—471 (франц.)

При определении энергии активации E релаксационных процессов методом измерения дебаевских диэлектрич. потерь ε''_D, (РЖХим, 1956, 3244) необходимо из общих потерь вычесть потери проводимости ε''_c. Исходя из того, что $\varepsilon''_c = 18 \cdot 10^{11} \sigma/\nu$, где σ — уд. проводимость в *ом*$^{-1}$ *см*$^{-1}$, а ν — частота, автор предлагает метод определения ε''_c, основанный на построении графика $\lg \varepsilon''_c = f(\lg \nu)$, который должен представлять прямую с наклоном 1. Этим методом были исключены ε''_c и определены ε''_D для Se, B, Cu_2O и NaCl — Na_2SO_4. Результаты и методика определения E для Se и B описаны ранее (РЖХим, 1955, 48376). Для Cu_2O $E = 0$, 20—0,25 *эв*; величина E не зависит от влажности. В системе NaCl — Na_2SO_4 примесь иона SO_4^{2-} выбрана для уменьшения ε''_c. Смесь NaCl с Na_2SO_4 плавили при 1000° и быстро охлаждали. На кривых $\varepsilon''_D = f(\lg \nu)$ при т-рах 438, 468 и 498° K имеются интенсивные максимумы, $E = 1,05$ *эв*. А. Х.

24917. **О влиянии примесей на поверхностное натяжение и рекристаллизацию олова. Семенченко В. К., Кристиан Э., Иверонова В. И.**, Докл. АН СССР, 1955, **102**, № 5, 973—975

На основании теоретич. представлений (Семенченко В. К., Ж. физ. химии, 1932, **1**, 285; Тр. конференции по модифицированию чугуна при АН СССР, изд. АН СССР, 1942) ожидалось, что поверхностноактивные примеси должны повышать т-ру рекристаллизации, тормозить полиморфное превращение $Sn\alpha \rightleftarrows Sn\beta$ и уменьшать величину зерна при кристаллизации из расплава; инактивные примеси должны оказывать противоположное влияние в первых двух случаях и не влиять на величину зерна. Исследовано влияние на рекристаллизацию Sn поверхностноактивных примесей Na (1,06 ат.%), Bi (0,58 ат.%) и Te (0,03 ат.%) и инактивных примесей Al (0,83 ат.%), Mn (1,05 ат.%) и Zn (1,68 ат.%). Образцы Sn и Sn с примесями деформировали на 20% сжатием при 0° и подвергали рекристаллизационному отжигу при 30, 40, 50 и 60° в течение 30 мин. Установлено, что чистое Sn рекристаллизуется при 30°. Al и Mn понижают т-ру рекристаллизации, повидимому, до т-ры несколько ниже комнатной. Na, Bi, Te и Zn повышают т-ру рекристаллизации на 20—30°. Влияние на переход $Sn_\alpha \rightleftarrows Sn_\beta$ и величину зерна (по литературным данным) во всех случаях совпадает с ожидаемым, за исключением Te, который способствует переходу $Sn_\alpha \rightleftarrows Sn_\beta$. Ч. М.

24918. **Изучение энергетических уровней в твердых телах методом измерения дебаевских диэлектрических потерь. Ромер, Фрейман, Фрейман**

(Études des niveaux d'énergie dans les solides par la méthode d'absorption dipolaire Debye. Rohmer M. R., Freymann M., m-me, Freymann M. R.), Onde électr., 1955, **35**, № 338, 465—467 (франц.)

Обзор. Рассмотрен разработанный авторами метод определения глубины примесных уровней путем измерения релаксационных потерь на радиочастотах. Библ. 5 назв. А. Х.

24919. Влияние примесей меди и алюминия на температурную зависимость коэффициента самодиффузии в монокристаллах цинка вдоль различных кристаллографических направлений. Наскидашвили И. А., (სპილენძისა და ალუმინის მინარევების გავლენა თუთიის მონოკრისტალში თვითდიფუზიის კოეფიციენტის ტემპერატურულ დამოკიდებულებაზე სხვადასხვა კრისტალოგრაფიული მიმართულებით. ნასყიდაშვილი ი.), საქ. სსრ მეცნ. აკად. მოამბე. Сообщ. АН ГрузССР, 1955, **16**, № 7, 509—516

Исследовано влияние примесей Cu и Al (0 — 0,5 ат.%) на степень анизотропии и температурную зависимость коэфф. самодиффузии D в монокристаллах Zn. Чистота исходных материалов: Zn 99,99%, Al 99,97%, Cu — электролитич. Образцы гомогенизировались при 360° и закаливались в смеси лед — вода. Однородность конц-ии примесей контролировалась спектроскопически. Радиоактивным индикатором служил изотоп Zn^{65}. Диффузионный отжиг проводился при 550—630° в атмосфере Ar. D определяли описанным ранее методом (Грузин П. Л., Докл. АН СССР, 1952, **86**, 289). Ошибка в определении D равна 16—17%. Температурная зависимость D описывается ур-ниями: $D_{\perp} = 14 \cdot 10^4 \exp(-26000/RT)$; $D_{\parallel} = 1100 \exp(-1900/RT)$ *см²/сутки*, где $D_{\perp}$, $D_{\parallel}$ — коэфф. самодиффузии соответственно перпендикулярно оси c и вдоль нее. Анизотропия D чистого Zn, резко выраженная при низких т-рах, становится менее значительной по мере приближения к т-ре плавления. D монотонно увеличивается с увеличением кол-ва Cu как вдоль оси c, так и перпендикулярно к ней. Cu уменьшает степень анизотропии D. Введение в твердый р-р Zn—Cu примесей Al уменьшает D вдоль обоих кристаллографич. направлений, но не влияет на степень анизотропии D. Влияние Cu и Al на D обусловлено изменением предэкспоненциального фактора при постоянстве энергии активации. Сравнение полученных результатов с известными рентгеноструктурными данными показывает, что в случае, когда объем элементарной ячейки Zn уменьшается (примесь Cu), D возрастает и наоборот (примесь Al). А. Х.

24920. Численное решение уравнений диффузионного типа с коэффициентом диффузии, зависящим от концентрации. Филип (Numerical solution of equations of the diffusion type with diffusivity concentration-dependent. Philip J. R.), Trans. Faraday Soc., 1955, **51**, № 7, 885—892 (англ.)

Дан новый численный метод решения ур-ния $\partial\theta/\partial t = \partial/\partial x\,(D\partial\theta/\partial x)$ для полуограниченного пространства при условиях: $\theta = \theta_n$, $t = 0$, $x > 0$, $\theta = \theta_0$, $x = 0$, $t \geqslant 0$; здесь D — однозначная функция θ. Если принять θ за независимое переменное, то отыскание $\Phi = xt^{-1/2}$ сводится к решению ур-ния $\int_{\theta_n}^{\theta} \Phi\, d\theta = -2D\,(d\theta/d\Phi)$ при условии $\theta = \theta_0$, $\Phi = 0$. Ур-ние решается методом конечных разностей. При этом $\Phi_{r+1} - \Phi_r = 2\overline{D}_{r+1/2}/I_{r+1/2}$ и $I_{r+1/2} - I_{r-1/2} = -\Phi_r$. Здесь $\overline{D}_{r+1/2} = \int_{\theta_{r+1}}^{\theta_r} D\,d\theta / \int_{\theta_{r+1}}^{\theta_r} d\theta$, $I_{r+1/2} = (\int_{\theta n}^{\theta_r} \Phi\, d\theta)/\delta\theta - \Phi_r/2$ и $\delta\theta$ — величина шага. Если известна величина $I_{1/2}$, то нахождение $\Phi_1, \Phi_2 \ldots \Phi_{n-1}$ происходит без труда. Дан быстро сходящийся итеративный процесс отыскания $I_{1/2}$, основанный на анализе решения при $\theta \to \theta_n$. Дано обобщение решения Неймана (для D-двухступенчатой функции θ) на случай D-n — ступенчатой функции θ. Задача приводится к решению системы $(3n - 1)$ линейных алгебраич. ур-ний. Д. Т.

24921. К вопросу о механизме реакционной диффузии при взаимодействии твердой меди с некоторыми газообразными элементами. Архаров В. И., Мардешев Сабир, Докл. АН СССР, 1955, **103**, № 2, 273—276

Рентгенографически исследовались слои соединений, образующихся на поверхности твердой Cu при ее взаимодействии с некоторыми элементами в газовой фазе (Cl, Br, J, S, Se, Te, P, Si, Zn) при повышенных т-рах. Структурные характеристики слоев указывают на диффузию металла сквозь слои продуктов р-ции на внешнюю поверхность и диффузию элементов из газовой фазы сквозь эти слои внутрь к металлич. сердцевине образца. С этой точки зрения рассмотрен механизм диффузии в исследованных системах. Обсуждена возможная связь механизма диффузии с величиной атомных или ионных радиусов компонентов и с характером сил связи в кристаллич. решетках соответствующих соединений. В системе Cu — Zn наблюдается эффект, обратный эффекту Киркендалла: Zn, диффундируя в Cu с большей скоростью, чем Cu в Zn, вызывает в диффузионной зоне наклеп, который при условиях опыта сопровождался рекристаллизацией. В. А.

24922. Диффузия в твердых металлах и их окисление. (Вопросы химической кинетики). Берченалл (Diffusion and oxidation of solid metals. Chemical rate processes. Birchenall C. E.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 3, part 2, 604—613 (англ.)

Обзор теоретич. и эксперим. работ по вопросам: диффузия и самодиффузия в металлах, сплавах замещения и внедрения; эффект Киркендалла; диффузия по границам зерен и по поверхности; диффузия в Ge и Si; свойства окислов; скорость и механизм окисления металлов и сплавов. Библ. 135 назв. А. Х.

24923. Диффузия и растворимость азота в бета-цирконии. Маллетт, Баруди, Нелсон, Папп (The diffusion and solubility of nitrogen in beta zirconium. Mallett M. W., Baroody E. M., Nelson H. R., Papp C. A.), J. Electrochem. Soc., 1953, **100**, № 3, 105—106 (англ.)

Измерена скорость диффузии азота в β-цирконии в интервале т-р 900 — 1600° и давл. 1 *атм*. Состав образца: Zr 97,8 — 98,2%, Hf 1,8—2,2%, следы кислорода, азота, водорода, Fe и Si (всего $<$0,01%). Диффузия описывается ур-нием $D = 3 \cdot 10^{-2} \exp(-33600/RT) \cdot$ *см²сек⁻¹*. Вероятная ошибка в определении энергии активации равна 1600 *кал/моль*. Из диффузионных данных определены растворимости азота в β - Zr в интервале 900—1600°. Результаты представлены графически. Растворимость линейно возрастает с т-рой, достигая 0,6 вес. % при 1600°. А. Х.

24924. Интерметаллическая диффузия в латунях. Аккари (Sur la diffusion intermétallique dans les laitons. Accary André), C. r. Acad. sci., 1953, **236**, № 26, 2502—2504 (франц.)

Пластинку латуни, содержащую 37,4% Zn, запаивали между двумя пластинками из электролитич. Cu в вакууме при 700°, подвергали диффузионному отжигу при 710 ± 5° в течение 785 час., рентгенографически определяли параметры решетки на различных расстояниях от пластинки латуни и по закону Вегарда вычисляли конц-ию c Zn в Cu на этих расстояниях. Зави-

симость коэфф. диффузии D от c определяли по 2-му закону Фика и ур-нию Матано (Matano, Japan. J. Phys., 1933, **8**, 109). График $\lg D = f(c)$ представляет собой две прямые, пересекающиеся при $c = c_м$, где $c_м$—конц-ия Zn в плоскости Матано. Значение D описывается ур-ниями: $D = D_м \cdot 10^{\alpha (c - c_м)}$ для $c < c_м$ и $D = D_м \cdot 10^{\alpha' (c - c_м)}$ для $c > c_м$, где $c_м = 23{,}5\%$ Zn, $D_м = 4{,}8 \cdot 10^{-10}$ *см² сек⁻¹*, $\alpha = 0{,}058$ и $\alpha' = 0{,}034$. Существование двух прямых указывает на наличие двух различных механизмов диффузии. Микрофотография зоны с низкой конц-ией Zn обнаруживает полиэдрич. пустоты, образовавшиеся в результате сегрегации вакансий. На этом основании сделан вывод, что в этой зоне имеет место диффузия вакансий. А. Х.

24925. Диффузия натрия в кристаллах вольфрамово-натриевой бронзы. **Смит, Даниэлсон** (Diffusion of sodium in sodium tungsten bronze. Smith J. F., Danielson G. C.), Phys. Rev., 1953, **89**, № 4, 911 (англ.)

См. РЖХим, 1955, 5228.

24926. Фотостимулированная диффузия в твердых телах. **Зейц** (Photon-stimulated diffusion in solids. Seitz Frederick), Science, 1953, **117**, № 3044, 471 (англ.)

Предложено объяснение оптич. обесцвечивания α-полосы поглощения в окрашенных щелочногалоидных кристаллах при т-ре жидкого азота, т. е. когда нормальная термодиффузия галоидных вакансий ничтожно мала. Автор предполагает, что в результате поглощения фотонов α-центрами колебания решетки вблизи галоидных вакансий достигают значительной амплитуды и поэтому ускоряют диффузию вакансий, которые мигрируют к местам своего исчезновения или агрегации. Описанный механизм может, в принципе, осуществляться и при т-ре абс. нуля и объясняет возможность фотостимулированной диффузии при низкой т-ре. А. Х.

24927. Теплопроводность алмаза при низких температурах. **Берман, Саймон, Займан** (The thermal conductivity of diamond at low temperatures. Berman R., Simon F. E., Ziman J. M.), Proc. Roy. Soc., 1953, **220**, ser. A, № 1141, 171—183 (англ.)

Измерена теплопроводность $\varkappa$ алмаза в интервале 2—300° К. При $T > 100°$ К приблизительно $\varkappa \propto 1/T$, что согласуется с теорией Пайерлса. Отсюда следует что при $T > 100°$ К $\varkappa$ определяется процессами переброса фононов. При самых низких исследованных т-рах $\varkappa$ заметно зависит от размеров образца, откуда следует, что при этих т-рах $\varkappa$ определяется рассеянием фононов на границах образца. В промежуточном интервале 50—100° К $\varkappa$ проходит через максимум. Измеренная $\varkappa_{макс}$ намного меньше значения, вычисленного на основе высокотемпературных (>100° К) и низкотемпературных данных. Сделан вывод, что уменьшение $\varkappa$ обусловлено дефектами в кристаллич. решетке образца. Ф. П.

24928. Теплопроводность никеля выше и ниже точки Кюри. **Игон, Жафре** (La conductivité thermique du nickel de part et d'autre du point de Curie. Hugon Lionel, Jaffray Jean), Ann. Phys., 1955, **10**, mai-juin, 377—385 (франц.)

Измерен коэфф. температуропроводности a никеля в интервале 0—650°. С увеличением т-ры a убывает вплоть до точки Кюри ($\theta_K = 360°$), при θ_K увеличивается скачком и далее монотонно растет с т-рой. Коэфф. теплопроводности $\lambda = ac\rho$, где c — уд. теплоемкость, ρ — плотность, как функция т-ры обладает минимумом при θ_K, но изменяется при этом непрерывно. «Постоянная» Видемана-Франца, равная $L = \lambda/\sigma T$ (где σ — электропроводность), вплоть до θ_K довольно быстро растет с т-рой, оставаясь все время меньше $(\pi^2/3)(k/e)^2$ — значения L, даваемого теорией свободных электронов. Выше θ_K L растет с т-рой значительно медленнее, а значения ее очень близки к теоретическому. Ш. К.

24929. Определение упругих постоянных твердых тел методами диффракции ультразвука. **Верма** (Determination of elastic constants of solids by ultrasonic diffraction methods. Verma G. S.), Nature, 1955, **176**, № 4470, 27—28 (англ.)

Экспериментально определялся угол полного внутреннего отражения ультразвуковой волны в тонкой пластинке из исследуемого материала, погруженной в жидкость. При изменении угла между пластинкой и направлением ультразвукового луча первоначально наблюдается резкий минимум проходимости ультразвука при достижении предельного угла полного внутреннего отражения продольных волн, а затем прекращение проходимости при достижении предельного угла полного внутреннего отражения сдвиговых волн в пластинке. Проходимость определялась по наблюдению диффракционной картины в жидкости за пластинкой. Вычислены скорости продольных V_L и сдвиговых V_S волн в пластинках из различных металлов и стекла. V_L (в *м/сек*): Al 6686, Ag 3181, Cu 5958, стали 6301, Ni 4480 стекло 5697, Zn 6686, латунь 4480. V_S (в *м/сек*): Al 3626, Ag 1671, Cu 2703, сталь 3221, Ni 2394 стекло 3221, Zn 2441, латунь 2540. Для исследованных материалов приводятся рассчитанные значения модулей Юнга, модулей объемной упругости и постоянной Пуассона. Б. К.

24930. Люминесценция сульфида цинка. **Хогенстратен** (Fluorescentie van Zinksulfide. Hoogenstraaten W.), Nederl. tijdschr. natuurkunde, 1955, **21**, № 6, 150—159 (голл.; рез. англ.)

Анализ литературных данных по механизму свечения фосфòров типа ZnS. Рассмотрена хим. и физ. структуры фосфòров. Локальные электронные уровни в запрещенной зоне, определяющие люминесцентные свойства, рассматриваются как возмущенные уровни кристалла. Показано, что бимолекулярный механизм электронных процессов ответственен за нелинейные характеристики люминесценции, затухание и другие явления. А. Х.

24931. Фосфòр из окиси сурьмы с красным свечением. **Котера, Секине** (Antimony oxide phosphor with red emission. Kotera Yoshihide, Sekine Tadao), J. Electrochem. Soc., 1955, **102**, № 7, 390—393 (англ.)

Фосфòр Sb_2O_3-Mn получают прокаливанием смеси из 25 *г* Sb_2O_3, 0,50 *г* H_3BO_3 и 0,024 *г* безводн. $MnSO_4$ при 1100° в течение 6 час. на воздухе. Исследована возможность частичной замены Sb_2O_3 окислами As_2O_3, SnO_2 и P_2O_5; замены H_3BO_3 соединениями LiCl, $MgCl_2$, $CaCl_2$, MgF_2, CaF_2, KBr, $NaNO_3$, Na_2HPO_4, K_2HPO_4, $Na_2B_4O_7 \cdot 10\, H_2O$, Al_2O_3, SiO_2, TiO_2, V_2O_5, As_2O_5 и замены Mn активаторами Cu, Ag, Sn, Pb, Ce, Co, Ni, Cr, Th, Bi, Fe, Mo, Ti, W, V, а также введение вместе с Mn активаторов Ce, Sn, Pb. Из всех исследованных вариантов хороший фосфòр получен только при активации Sb_2O_3 титаном; этот фосфòр при возбуждении λ 2537 А имеет желтое свечение. Фосфòр Sb_2O_3-Mn хорошо возбуждается УФ-лучами с λ 2537 А, слабее — λ 3650 А и еще слабее катодными лучами. Спектр свечения расположен в красной части с максимумом при 6400 А, не имеет тонкой структуры и имеет вид кривой Гаусса. Снята дебаеграмма фосфòра, но его структура не выяснена. Предполагается, что фосфòр представляет смесь куб. Sb_2O_4 с ромбич. Sb_2O_3. При введении Mn решетка расширяется, а при введении H_3BO_3 — сужается.

При изменении конц-ии Mn в фосфòре наблюдаются два максимума яркости свечения, что объясняется внедрением Mn сначала в части кристалла, богатые Sb_2O_3, а затем в части кристалла, богатые Sb_2O_4. Б. Г.

24932. **Сенсибилизированная люминесценция цинксульфидных фосфóров, активированных медью и марганцем.** Сионоя (Sensitized luminescence of zinc sulfide phosphors activated with copper and manganese. Shionoya Shigeo), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 6, 1173—1174 (англ.)

Исследованы спектры излучения и возбуждения фосфóров ZnS-(Cu, Mn), содержащих $3\cdot10^{-5}$ *г* Cu/*г* ZnS и $0-3\cdot10^{-3}$ *г* Mn/*г* ZnS и прокаленных 1 час на воздухе при 1200° в присутствии NaCl (0,02 *г/г* ZnS). В образцах, содержащих менее $2\cdot10^{-4}$ Mn, излучение Mn почти незаметно; при конц-ии $4-8\cdot10^{-4}$ Mn наблюдаются полосы излучения как Mn, так и Cu; при конц-ии Mn $>1,5\cdot10^{-3}$ фосфóры излучают почти только в полосе Mn. Максимумы излучения полос Cu и Mn находятся при 5200 и 5800 A соответственно. Спектры возбуждения всех образцов характеризуются максимумом при 3400 A, который отвечает поглощению в кристалле. Образцы с активатором Cu имеют добавочную полосу возбуждения при 3800 A; образцы ZnS-Mn обнаруживают только полосу возбуждения при 3400 A. В образцах ZnS-(Cu + Mn) имеются обе полосы, как и в образцах ZnS-Cu. Таким образом Cu является сенсибилизатором для свечения Mn. Фотопроводимость фосфóров, с достаточно большой конц-ией Mn и имеющих свечение в полосе Mn, значительно ниже, чем у образцов с малыми конц-ями Mn, у которых свечение в полосе Mn почти не наблюдается. Б. Г.

24933. **Характеристики люминесценции твердых тел.** Класенс (Karakteristieke fluorescentie in vaste stoffen. Klasens H. A.), Nederl. tijdschr. natuurkunde, 1955, **21**, № 5, 131—141 (голл.; рез. англ.)

В результате анализа литературных данных сделан вывод, что активаторами кристаллофосфóров могут служить только те ионы, для которых разность между энергиями основного и нижайшего возбужденного состояний свободного иона меньше 9 *эв*. Переходы между основным и возбужденным состояниями дают широкие полосы вследствие взаимодействия иона активатора с окружающими ионами. Свойства этих полос в спектрах поглощения и излучения изучены на основе модели Мотта и Зейца, рассматривающей ион активатора и его окружение как гармонич. осциллятор. Ч. М.

24934. **Участие кислорода в образовании цинксульфидных люминофоров.** Риль Н., Ортман Г., Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 6, 1057—1065

Исследована роль кислорода в процессе синтеза ZnS фосфóров и его участие в образовании центров свечения. Получены следующие результаты. 1. Благоприятное влияние хлорирования ZnS в процессе прокалки шихты по р-ции $ZnS + 2NaCl + 2O_2 \rightarrow ZnCl_2 + Na_2SO_4$ обусловлено не действием $ZnCl_2$ как такового, а, по-видимому, самим процессом хлорирования, который является минерализующим фактором, обусловливающим образование кристаллич. и светящегося ZnS или ZnS-Cu. 2. Кислород входит в ZnS-фосфóры как составная часть, доступная аналитич. определению. Анализы 12 образцов технич. и лабор. ZnS- и ZnS-Cu-фосфóров показывают, что решающую роль для баланса анализа и для люминесцентных свойств играет ZnO, образующаяся при прокаливании ZnS, при гидролизе исходного осажденного ZnS, при сушке и разложении кислородсодержащих примесей (напр. $ZnSO_4$) и т. п. Высказано предположение, что при т-ре $>1050°$ ZnO образует с ZnS твердые р-ры замещения. 3. Центры голубого свечения в безактиваторном ZnS-фосфóре образуются только в присутствии O_2. Cu-центры в ZnS-Cu-фосфóре образуются и в отсутствие O_2. Такой фосфóр может быть получен либо синтезом из исходных в-в в отсутствие O_2, либо добавлением Cu к несветящемуся готовому препарату ZnS, либо диффузией Cu при 450° в такой же препарат ZnS. Ч. М.

24935. **Химизм образования центров свечения в цинксульфидных люминофорах.** Риль Н., Ортман Г., Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 7, 1289—1303

На основании опытов по воздействию H_2 и HCl(газ) на ZnS-фосфóры и результатов опытов по определению роли O_2 при образовании таких фосфóров (см. пред. реф.) предложены кристаллохим. модели центров свечения: а) центр голубого свечения в безактиваторном ZnS-фосфóре представляет собой S^{2-}-вакансию, рядом с которой расположен избыточный узловой атом Zn и ион O^{2-}, замещающий один из соседних ионов S^{2-}; б) S^{2-}-вакансия рядом с узловым атомом Zn в отсутствие O^{2-} не дает голубого свечения; если избыточный атом Zn замещен атомом Cu, то получается Cu-центр зеленого свечения; если в центре присутствует еще один атом Cu (напр. в соседнем междуузлии), то образуется Cu-центр синего свечения; в) присутствие O^{2-} не является необходимым условием для образования Cu-центров (а также Ag-центров), но влияет на их свойства. Особая эффективность хлорирующих в-в (HCl или хлоридных плавней) обусловлена их десульфурирующим действием. Хорошие ZnS-Cu-фосфóры получаются и в случае замены таких в-в другими десульфуриирующими в-вами, напр. H_2. Центры свечения образуются лишь в случае, если десульфуризация происходит одновременно с процессом роста кристаллов. Ч. М.

24936. **Поверхностные уровни в сульфиде кадмия.** Либсон (Surface states of cadmium sulfide. Liebson S. H.), J. Electrochem. Soc., 1954, **101**, № 7, 359—362 (англ.)

Исследовано влияние паров H_2O, HCl и J_2 на люминесценцию и фотопроводимость кристаллов CdS. При возбуждении УФ-светом яркость люминесценции CdS в результате впуска паров уменьшается до постоянного значения за время <1 сек. В случае J_2 она уменьшается в 1000 раз. После удаления паров восстанавливается исходная яркость. Фотоэлектрич. чувствительность CdS уменьшается по всему спектру и особенно в синей области спектра в присутствии различных паров, особенно J_2, когда фотопроводимость при облучении кристалла светом с λ 5200 A уменьшается в 100—1000 раз. Выпрямление тока кристаллом CdS улучшается в присутствии водяных паров. При облучении места контакта кристалла с металлом ИК-светом одновременно с зеленым светом, генерируемый ток и напряжение больше, чем при облучении одним зеленым или ИК-светом. Улучшение выпрямления в присутствии паров H_2O объяснено увеличением конц-ии поверхностных уровней электронов, образующих потенциальный барьер в месте контакта. Уменьшение люминесценции и фотопроводимости приписано увеличению числа рекомбинаций на поверхности. Влияние ИК-света объяснено появлением свободных дырок в кристалле в месте контакта. Образование поверхностных уровней приписано адсорбции электроотрицательных и дипольных молекул на поверхности кристалла. Б. Г.

24937. **Влияние кислорода на люминесценцию сульфида кадмия.** Либсон, Уэст (Effect of oxygen on luminescence of cadmium sulfide. Liebson S. H., West E. J.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 5, 977—978 (англ.)

Исследована зависимость интенсивности люминесценции *I* и фотопроводимости $\sigma_ф$ монокристаллов CdS, выращенных по модифицированному методу Фрериха

(РЖФиз, 1954, 2659), от давления O_2 p при комнатной т-ре. Возбуждение производилось $\lambda \sim 3650$ А в области основной полосы поглощения, чтобы свет из-за высокого коэфф. поглощения поглощался в поверхностном слое. Увеличение или уменьшение I сопровождается соответственно увеличением или уменьшением $\sigma_{ф}$. Зависимость I от p в состоянии равновесия в интервале $2 \cdot 10^{-6}$ — 10^2 *мм* рт. ст. описывается ф-лой $I = p^{-1/k}$, где k — постоянная для данного кристалла. Уменьшение I с ростом p приписано образованию поверхностного барьера вследствие хемосорбции атомов или молекул O_2 (см. пред. реф.) и увеличению рекомбинационных процессов в поверхностном слое. Во-первых, барьер ускоряет диффузию дырок к поверхности, где они могут рекомбинировать с электронами, локализованными на поверхностных уровнях, созданных адсорбированным газом. Кроме того, понижение уровня Ферми на поверхности вызывает перераспределение заполненных уровней в запрещенной зоне и тем самым непосредственно влияет на безизлучательные и излучательные переходы. Ч. М.

24938. Спектр катодолюминесценции и энергетические уровни MgO. Саксена, Пант (Cathodo-Luminescence spectrum and energy levels in MgO. Saksena B. D., Pant L. M.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 5, 989—990 (англ.)

На основании литературных данных предложена схема уровней в кристалле MgO, окрашенном избытком Mg, объясняющая изменения в спектральном составе излучения при возбуждении катодными лучами (РЖХим, 1956, 230). Расстояние между верхним краем заполненной зоны и нижним краем зоны проводимости равно 5,9 *эв*. В запрещенной зоне имеются узкие зоны, отвечающие центрам избыточного Mg. Расстояния от верхнего края заполненной зоны до этих промежуточных зон равны соответственно 2,2; 3,6 и 4,9 *эв*. Полуширина этих зон равна 0,85; 1,3 и 1,1 *эв*. Последний уровень может перекрывать расстояние до полосы проводимости и сливаться с ней. Различные переходы между основными полосами и узкими полосами в запрещенной зоне объясняют наблюдаемые различные спектральные полосы поглощения и излучения в кристалле MgO и их поведение в процессе катодного возбуждения. Б. Г.

24939. К вопросу о природе цветности драгоценного опала. Личман (Thoughts on cause of color in precious opal. Leechman G. Frank), Gems and Gemology, 1953—1954, **7**, № 12, 361—364 (англ.)

На основе тщательного просмотра более 2000 образцов драгоценного опала выяснена неправильность распространенного мнения, что опал вполне аморфен и что наблюдаемая в нем игра ярких и спектральных чистых цветов создается интерференцией в заросших микротрещинах. В опале есть видимые в микроскоп структурно оформленные участки, образованные почти параллельными волокнами. Структура напоминает крокидолит — асбест или кварц — «кошачий глаз». Волокна образуют слои, упакованные в виде колоды карт (типа фильм-пак). Расстояние между слоями, по мнению автора, порядка длины световой волны, что и создает возможность появления почти монохроматич. пучков отраженного света. Структурно оформленные волокнистые участки образуются при медленной кристаллизации во время застудневания кремнекислых р-ров соответствующей конц-ии. Перечислены геологич. условия, при которых возможна такая кристаллизация. Н. В.

24940. Исследования Z_2-полосы. Кьяротти, Фуми, Джулотто (Experiments on the Z_2 band. Chiarotti G., Fumi F. G., Giulotto L.), Nuovo cimento, 1955, **1**, Suppl., № 2, 112—113 (англ.)

Исследованы свойства Z_2-полосы в аддитивно окрашенных кристаллах KCl, содержащих примесь Sr^{2+}. Получены следующие результаты: 1) Z_2-полоса образуется одновременно с F-полосой при медленном охлаждении кристалла от т-ры окрашивания; 2) Z_2-полоса образуется непосредственно из F-полосы при нагревании кристалла в темноте до 110°; 3) квантовый выход превращения $F \to Z_1 \to Z_2$ при 110° под действием света из F-полосы сильно зависит от скорости охлаждения кристалла после окрашивания, повышаясь с ее уменьшением; 4) опыты в поляризованном вдоль оси L^4 кристалла свете не обнаруживают дихроизма Z_2-центра. Результаты 1) и 2) согласуются с моделью Z_2-центра, предложенной Зейцем. Результат 3) указывает на термич. диссоциацию Z_1-центра при 110°С. Результат 4) показывает, что ориентация Z_2-центра отличается от предложенной Зейцем. По мнению авторов, 2-валентная примесь, катионная и анионная вакансии (компоненты Z_2-центра) занимают следующие положения в решетке: (000) ($a/2$, $a/2$, 0) и ($a/2$, $a/2$, $a/2$), где a — параметр решетки. А. Х.

24941. О структуре инфракрасных полос поглощения. Пуле (Sur la structure des bandes d'absorption infrarouge. Poulet Henri), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 25, 2395—2397 (франц.)

По данным, полученным из теплового рассеяния рентгеновских лучей, рассчитаны частоты вторичных максимумов поглощения в ИК-спектрах NaCl и KCl. Для NaCl вычислены частоты (в $см^{-1}$): 314, 255, 266 и 207; наблюдены: 298, 245 и 198; для KCl вычислены 247, 209, 212, 174; наблюдены: 244, 235, 213 и 167. Е. П.

24942. Термическое обесцвечивание центров окраски. Гальперин, Брейнер (Thermal bleaching of color centers. Halperin A., Braner A.), Phys. Rev., 1955, **98**, № 4, 1135—1136 (англ.)

Подтверждено высказанное ранее (РЖХим, 1955, 13500) предположение, что максимумы поглощения, наблюдавшиеся другими авторами при нагревании сильно охлажденных окрашенных и затем обесцвеченных кристаллов KCl (РЖХим, 1955, 7081), обусловлены конденсацией паров на поверхности кристалла. Эти максимумы полностью устраняются, если поместить в криостат вблизи кристалла ловушку с жидким воздухом. В отсутствие ловушки максимумы наблюдаются при нагревании также и неокрашенного кристалла KCl от 90 до 500° К. На новой аппаратуре получена кривая термич. обесцвечивания F-центров в кристалле KCl, окрашенном рентгенизацией при 90° К. Ловушка поддерживалась при 90° К во время рентгенизации и последующего нагревания, во время которого непрерывно измерялось поглощение при 5500 А. Скорость нагревания ~ 25 град/мин в интервале 120—600° К. На кривой зависимости поглощения от т-ры кристалла имеется ряд «ступенек», положение которых воспроизводимо и которые показывают, что F-центры диссоциируют в основном в нескольких определенных температурных интервалах с различными энергиями активации. После частичного обесцвечивания кристалла светом из F-полосы перед нагреванием получена такая же кривая. Пики на кривой термовысвечивания того же кристалла совпадают с горбами на кривой термич. обесцвечивания. Если свечение регистрируется приемником, чувствительным к УФ- и синим лучам, то основные пики расположены при 220 и 315° К. Если приемник чувствителен к красным лучам ($\lambda_{макс} \sim 9000$ А), то интенсивный пик расположен при 450° К, а слабые — при 220 и 350° К. Ч. М.

24943. Фотоэлектронная эмиссия из щелочногалоидных пленок, содержащих F-центры. Дыкман И. М. Ж. техн. физики, 1955, **25**, № 6, 1026—1037

Произведено теоретич. вычисление тока фотоэмис-

сии из щелочногалоидной пленки, содержащей *F*-центры. На основании теории Пекара (Пекар С. И., Исследования по электронной теории кристаллов, М.—Л., ГТТИ, 1951) вычисляется вероятность ионизации *F*-центров квантами света и кол-во электронов, переведенных в полосу проводимости. Дальнейшее движение электронов определяется их взаимодействием с продольными оптич. колебаниями решетки и описывается кинетич. ур-нием, полученным в другой работе (Ж. техн. физики, 1948, **18**, 1426). Вычисления приводят к правильной частотной зависимости квантового выхода фотоэлектронов для KJ и PbJ в области частот, где теория применима, и к согласующимся с опытом абс. значениям квантового выхода. Ч. М.

24944. Сложная структура края основного поглощения кристалла сернистого кадмия. Гросс Е. Ф., Якобсон М. А., Докл. АН СССР, 1955, **102**, № 3, 485—488

Продолжены и расширены исследования спектра поглощения кристаллов CdS (Гросс Е. Ф., Карряев Н. А., Докл. АН СССР, 1952, **84**, № 3, 471). При 77,3° K в спектре выращенной из газовой фазы монокристальной пластинки (3 × 1 × 0,1 *мм*) CdS, ориентированной перпендикулярно к направлению проходящего света, линия 4869 А у края поглощения не наблюдается (или очень слаба). При повороте кристалла эта линия усиливается, расширяется и сливается с краем поглощения, на который накладывается полоса 4866—4860 А. В опытах с поляризованным светом при электрич. векторе, параллельном оси *c* (лежащей в плоскости кристалла), наблюдается резкая линия 4869 А и граница сплошного поглощения около 4866 А. При повороте поляризующей призмы с длинноволновой стороны от линии 4869 А выступает сплошной спектр в виде ступеньки с новой длинноволновой границей при 4890 А, далее этот спектр усиливается, маскирует линию 4869 А и около его длинноволновой границы появляется узкая размытая полоса 4890—4885 А. При дальнейшем повороте призмы, когда электрич. вектор становится перпендикулярным оси *c*, сплошной спектр закрывает и линию 4869 А и полосу 4890—4885 А и видна только граница сплошного поглощения при 4890 А. В опытах с неполяризованным светом при охлаждении кристалла до т-ры жидкого He (4,2° K) линия 4869 А смещается в сторону коротких волн и расщепляется на дублет 4854,2 и 4853,5 А. При 4,2° K наблюдаются следующие очень узкие линии и полосы (в скобках указаны компоненты тонкой структуры полос): 4889,5; 4870,8; 4869,2; 4868,2; 4867,1; 4866,2; 4865,6; 4864,9; 4863,5; 4861,8; 4858,0; 4854,2; 4853,5; (4836, 4820), (4817, 4815), (4809, 4800), (4793, 4791). Сложную структуру края основного поглощения CdS, указывающую на большое число дискретных электронных уровней в запрещенной зоне, автор приписывает возбуждению экситонов. А. Х.

24945. Последействие всестороннего сжатия на *F*-полосы в щелочногалоидных кристаллах. Минямура (The after-effect of hydrostatic pressure on the F-bands in alkali halides. Minomura Shigeru), Rev. Phys. Chem. Japan, 1954, **24**, № 1, 28—40 (англ.)

Пластинки LiF, NaCl, KCl, KBr и KJ откалывались от крупных синтетич. монокристаллов и облучались препаратом 5 *мг* $RaBr_2$ на расстоянии 20 *мм* в течение соответственно 49, 61, 62, 69 и 84 суток при комнатной т-ре (6—23°). Окрашенные кристаллы сжимались в масле при 10—22° и давл. 2500—7500 *ат* в течение 1 часа и при 7500 *ат* в течение 24 час. Спектры промерялись при 10—22° через 24 часа после окрашивания (при 1-часовом сжатии) или через 48 и 72 часа (при 24-часовом сжатии) (в случае LiF через 2 и 26 час.). В результате сжатия острые *F*-максимумы усиливаются, расширяются в сторону коротких волн и уплощаются; длина площадки увеличивается с давлением и временем сжатия. Положения максимумов до сжатия для LiF, NaCl, KCl, KBr и KJ: 249, 465, 560, 626 и 720 *мμ*. Положения начала и конца площадок после 1-часового сжатия при 7500 *ат*: 246,5—250,4; 459—466; 552—556; 616—625; 708—720 *мμ*. Через 22 суток после сжатия восстанавливаются исходная (до сжатия) форма и положение максимума. Окрашенные кристаллы самопроизвольно обесцвечиваются в темноте при комнатной т-ре со скоростью, возрастающей в ряду LiF < NaCl < KCl < KBr < KJ. Сжатие замедляет обесцвечивание и поэтому увеличивает интенсивность *F*-полосы в том же порядке. Коротковолновое смещение максимумов приписано смещению катионов в сторону электрона *F*-центра под действием давления. Величины $\lg(\nu/\nu_0)$, где ν и ν_0—волновые числа *F*-максимумов после и до сжатия, возрастают в ряду LiF < NaCl < KCl < KBr < KJ, т. е. соответственно возрастанию межионного расстояния. Расширение максимума приписано одновременному существованию *F* центров с различными смещениями ионов (вследствие релаксации). Уменьшение скорости самопроизвольного обесцвечивания объяснено уменьшением радиуса потенциальной ямы галоидных вакансий и поэтому увеличением энергии диссоциации *F*-центра. Сжатие (24 часа при 7500 *ат*) перед окрашиванием вызывает увеличение конц-ии *F*-центров. Она возрастает в 1,03, 1,17, 1,39, 3,36 и 1,34 раза соответственно для LiF, NaCl, KCl, KBr и KJ. Если окрашивание производится через 10 суток после сжатия, то наблюдается слабое коротковолновое расширение максимумов, которое отсутствует, если этот интервал равен 45 суткам. Эти эффекты объясняются на основе существующих представлений об образовании вакансий при деформациях. Вычислены некоторые механич. характеристики исследованных кристаллов. А. Х.

24946. Поглощение антимонида индия в инфракрасной области. Кайзер, Фань (Infrared absorption of indium antimonide. Kaiser W., Fan H. Y.), Phys. Rev., 1955, **98**, № 4, 966—968 (англ.)

Поглощение образцов InSb с различными конц-иями носителей заряда измерено в области 3—35 *μ* при т-рах ∼ 5—500°K. Получено теоретически и подтверждено экспериментально уравнение, связывающее положение границы поглощения с конц-ией носителей (до $5 \cdot 10^{18}$ $см^{-3}$) в вырожденных образцах *n*-типа. При повышенных т-рах в области собственной проводимости поглощение образцов *n*- и *p*-типов одинаково. При низких т-рах (5—300°K) поглощение образцов *n*-типа возрастает с длиной волны, а образцов *p*-типа остается постоянным в широком интервале длин волн (∼ 400—1000 $см^{-1}$). Коэфф. поглощения *K* различных образцов *n*- и *p*-типов возрастают медленнее, чем конц-ия носителей. Напр., для образцов *n*-типа при 300°K увеличение конц-ии носителей от 10^{17} до $4{,}6 \cdot 10^{18}$ $см^{-3}$ вызывает всего 6-кратное возрастание *K*, а для образцов *p*-типа в интервале $3{,}5 \cdot 10^{16}$—10^{18} $см^{-3}$ *K* возрастает в 2,5 раза. Для образцов *n*- и *p*-типов *K* возрастает с уменьшением т-ры, тогда как конц-ия и подвижность носителей в интервале 77—300°K почти не изменяются. Высказано предположение, что оптич. поглощение обусловлено не ионизацией электронов или дырок в локализованных состояниях, а их возбуждением. А. Х.

24947. Влияние адсорбции паров воды на собственный и сенсибилизированный красителями фотоэффект иодистых солей серебра и таллия. Акимов И. А., Пуцейко Е. К., Докл. АН СССР, 1955, **102**, № 3, 481—484

В условиях вакуума исследовались собственный и сенсибилизированный фотоэффекты в AgBr, AgJ, TlBr

и TlJ в области т-р от +50 до —80° на тонких слоях этих в-в, полученных: 1) сублимацией в вакууме на стеклянные или кварцевые пластинки, 2) втеканием солей между кварцевыми пластинками, 3) галогенированием тонких слоев Ag в парах или водн. р-рах галоида. Фототок $i_ф$ измеряли методом фотопроводимости при постоянной освещенности E. Зависимость $i_ф$ от E следует закону $i_ф = kE^α$, где α=1—0,5. Величина и форма спектральных кривых фотоэффекта различны для слоев, полученных различными способами, а для слоев, полученных испарением в вакууме, сильно зависят от режима испарения. Впуск паров J_2 упругостью 10^{-2} *мм* рт. ст. в вакуумных условиях при 20° повышает $i_ф$ малочувствительных слоев AgJ и TlJ в несколько раз за 10—20 мин., а при длительном пребывании слоев в парах J_2 — в тысячи раз. Это явление носит обратимый характер. Одновременно появляется новый широкий максимум фотоэффекта у 450—500 *мμ*, и длинноволновая граница фотоэффекта смещается в красную или близкую ИК-область спектра. Новый максимум совпадает с максимумом спектра поглощения адсорбированных молекул J_2 на AgJ или TlJ (Курбатов Л. Н., Ж. физ. химии, 1940, **14**, 1049, 1111). На этом основании сделан вывод, что молекулы J_2 сенсибилизируют фотоэффект TlJ и AgJ. Общее повышение собственной фотоэлектрич. чувствительности приписано образованию дополнительных поверхностных акцепторных уровней под влиянием J_2, накоплению электронов на этих уровнях и увеличению в связи с этим поверхностной проводимости. Сенсибилизированная красителями (метиленовым голубым и др.). фотопроводимость AgJ и TlJ обратимо увеличивается в 2—3 раза в присутствии паров J_2 (0,02 *мм* рт. ст.). Сделан вывод, что энергия, поглощаемая молекулой красителя, расходуется на перевод электрона в зону проводимости не из глубоких локальных уровней кристалла, а из поверхностных электронных уровней, создаваемых адсорбированным J_2. Сенсибилизированный фотоэффект не наблюдается у слоев AgBr и TlBr, полученных различными способами при окрашивании теми же красителями. А. Х.

24948. **Влияние корпускулярного излучения на свойства твердых тел. Линтнер, Шмид** (Bedeutung von Korpuskularbestrahlung für die Eigenschaften von Festkörpern. Lintner Karl, Schmid Erich), Ergebn. exakt. Naturwiss., Berlin, 1955, **28**, 302—406 (нем.)

Обзор. Библ. 239 назв. А. Х.

24949. **К теории хорошо проводящих полупроводников. I. Равновесие электронного газа в полупроводниках. II. Электропроводность. Термо-э. д. с. Эффект Холла. Коренблит Л. Л., Шрайфельд Т. Я.**, Ж. техн. физики, 1955, **25**, № 6, 1019—1025; № 7, 1182—1189

Сообщение I. Исследованы условия равновесия носителей тока в вырожденных электронных, дырочных и смешанных примесных полупроводниках. Получены ф-лы, связывающие хим. потенциал с физ. характеристиками полупроводника (энергетич. зазорами, эффективными массами носителей и т. п.) и т-рой. Найдены критерии для оценки температурной области вырождения.

Сообщение II. Получены ф-лы для температурной зависимости проводимости, термо-э. д. с. и постоянной Холла в вырожденных примесных полупроводниках (атомных и ионных). А. Х.

24950. **Измерение термо-э. д. с. закиси меди в области устойчивости последней. Шиллинг** (Thermokraftmessungen an Kupferoxydul im Existenzgebiet. Schilling H.), Ann. Physik, 1955, **16**, № 1—2, 84—92 (нем.)

Измерена термо-э. д. с. $E_т$ Cu_2O в области устойчивости при т-рах 500—1025° и давлениях O_2 $p_{O_2} = 4\cdot10^{-5}$—100 *мм* рт. ст. Во всей исследованной области Cu_2O обладает дырочной проводимостью. Электронная проводимость наблюдается только в случаях, когда в Cu_2O имеются следы неокисленной Cu. При постоянной т-ре $E_т$ не изменяется в области 100—10^{-3} *мм* рт. ст., возрастает в области 10^{-3}—10^{-4} *мм* рт. ст. и уменьшается при $p_{O_2} < 10^{-4}$ *мм* рт. ст. Это уменьшение особенно велико при низких т-рах и приписано увеличению конц-ии электронов проводимости. При постоянном p_{O_2} $E_т$ возрастает с уменьшением т-ры, что объясняется уменьшением избытка O_2 в Cu_2O. Кривые $E_т = f(1/T)_{p=const}$ имеют максимум при низких т-рах вблизи границы устойчивости Cu_2O—CuO. Уменьшение $E_т$ после максимума при дальнейшем падении т-ры обусловлено, повидимому, образованием CuO на поверхности Cu_2O. Максимумы всех кривых (для разных p_{O_2}) лежат на одной прямой, которая является границей устойчивости Cu_2O и не совпадает с ее положением, определенным из ур-ния Нернста (Nernst W., Nachr. d. Kgl. Ges. d. Wiss. zu Göttingen, Math.-Phys. Klasse, 1906), но качественно согласуется с результатами измерений проводимости (Böttger O., Ann. Physik, 1952, **10**, 232). А. Х.

24951. **Работы выхода граней монокристалла вольфрама, измеренные с помощью электронного проектора. Мюллер** (Work function of tungsten single crystal planes measured by the field emission microscope. Müller Erwin W.), J. Appl. Phys., 1955, **26**, № 6, 732—737 (англ.)

Работа выхода φ со слабо эмиттирующих граней (011) и (112) монокристалла W определена методом измерения зависимости электростатич. эмиссии электронов с тонкого острия от приложенного потенциала. Использовались электронные проекторы с отверстием 1,5—2,5 *мм* в центре экрана, за которым помещался электронный коллектор, окруженный экранирующим цилиндром. Перемещением катода или анода достигалось совмещение изображения изучаемой грани с отверстием в экране. Токи коллектора до 10^{-15} *а* измерялись электрометрич. схемой. Прибор обезгаживался с геттером до достижения устойчивого давления адсорбирующихся газов $<10^{-12}$ *мм* рт. ст. Плотность тока на грани (011) на 4—5 порядков меньше, чем на сильно эмиттирующих гранях. Расчет φ производился с помощью ур-ния Фаулера — Нордгейма по наклону прямых в координатах lg I/F^2, $1/F$. φ (в *эв*) для граней с различными индексами равны: (116) 4,30; (013) 4,31; (012) 4,34; (122) 4,35; (111) 4,39; (233) 4,46; (123) 4,52. φ для граней (011) и (112) уменьшаются при повышении т-ры предварительной прокалки от 1200 до 2200° соответственно от 5,99 до 5,70 и от 4,88 до 4,65 *эв* вследствие увеличения нарушений в поверхностном слое с т-рой. В качестве истинных приняты значения, полученные после отжига при миним. т-ре. Правильность принятого значения для грани (011) подтверждается тем, что при испарении с W-проволоки Al, обладающего потенциалом ионизации 5,96 *эв*, он частично ионизируется. И. Т.

24952. **Свойства кристаллов KCl, содержащих центры металлического таллия. I. Фотоэлектрический эффект. Роледер** (Własności kryształów KCl, zawierających centra talu metalicznego. I. Efekt fotoelektryczny. Rohleder Józef), Rocz. chem., 1955, **29**, № 2-3, 613—622 (польск.; рез. англ., русс.)

См. РЖХим, 1956, 3258

24953. **Фотоэлектрические свойства тонких слоев сернистого серебра. Демидов К. К., Позн-**

гун Е. А., Сб. физ.-матем. фак. и Н.-и. ин-та физики Одесск. ун-та, 1954, 5, 77—82

Сульфид Ag, полученный описанным ранее методом (Тр. Одесск. ун-та, 1933, 16, 105), осаждали на слюдяную подкладку в виде слоев толщиной $5 \cdot 10^{-4}$—$5 \cdot 10^{-3}$ *см*. Исследованы свежеосажденные, высушенные и обезгаженные в вакууме слои (I) и слои, хранившиеся около года в обычных атмосферных условиях (II). Слои II обладают несколько меньшими пропусканием и величиной фототока *i*. Сравнительная устойчивость фотоэлектрич. свойств тонких слоев Ag_2S при хранении приписана тому, что в процессе хим. осаждения на слюду образуется вполне сформировавшаяся кристаллич. структура слоя. Величина *i* пропорциональна напряжению в области устойчивости фотоэффекта (<60—80 *в/см*). При высоких освещенностях обнаруживается насыщение. Кривая спектрального распределения фотоэффекта в области 0,6—1,5 μ для слоев I имеет максимум при ~1,1 μ, а для слоев II — при ~0,95 μ. Для слоев I во всей области 0,6—1,5 μ наблюдается электронная фотопроводимость, для слоев II — смешанная проводимость, приписанная действию O_2 воздуха. А. Х.

24954. **Свойства и структура тройных полупроводниковых систем. I. Электрические свойства и структура некоторых материалов в системе Tl — Sb — Se. Коломиец Б. Т., Горюнова Н. А.,** Ж. техн. физики, 1955, 25, № 6, 984—994

Исследованы электрич. свойства и структура 11 материалов в системе Tl_2Se—Sb_2Se_3 (I—II), представляющей псевдобинарный разрез в системе Tl—Sb—Se. Все материалы получали сплавлением из элементов при 400—500° и гомогенизацией при 850°. Путем измерения знака термо- э. д. с. и постоянной Холла установлено, что все материалы, включая I и II, имеют дырочную проводимость. В системе I—II проводимость σ при 20° изменяется от 10 $ом^{-1}$ $см^{-1}$ для I до 10^{-5} $ом^{-1}$ $см^{-1}$ для II. На кривой зависимости σ от состава имеется сингулярная точка с минимумом проводимости, соответствующая составу $Tl_2Se \cdot Sb_2Se_3$ ($\sigma = 10^{-4}$ $ом^{-1}$ $см^{-1}$). Температурная зависимость σ для I имеет ход, типичный для металла, а для II—типичный для полупроводника с энергией активации носителей тока 1,23 *эв*. Все материалы обладают фотопроводимостью $\sigma_ф$, знак носителей фототока соответствует дырочной проводимости. Максимум кривой спектрального распределения $\sigma_ф$ лежит около 800 *мμ* для Sb_2Se_3 и Tl_2Se и около 1,4 μ для $Tl_2Se \cdot Sb_2Se_3$. Максимумы для других материалов непрерывно смещаются от 0,8 к 1,4 μ с увеличением конц-ии I. По внешнему виду все материалы, кроме $Tl_2Se \cdot Sb_2Se_3$, являются мелкокристаллическими темносерого цвета. $Tl_2Se \cdot Sb_2Se_3$ отличается хорошо выраженной формой кристаллов в виде пластинок, легко разделяющихся по плоскостям спайности. Т-ра плавления этого в-ва 456 ± 10°, уд. вес 6,9 *г/см*³. Микроскопич. исследование травленных шлифов показывает, что $Tl_2Se \cdot Sb_2Se_3$ дает картину, типичную для однофазных систем. Рентгеноструктурными и электронографическими исследованиями установлены следующие структуры и параметры решетки *a*, *b* и *c* соответственно: I, тетрагональная, 8,52; 8,52; 12,68; II, ромбич., 11,5; 11,6; 3,98; $Tl_2Se \cdot Sb_2Se_3$, ромбич., 4,15; 4,50; 12,0. Сделан вывод, что в системе I—II имеется хим. соединение $Tl_2Sb_2Se_4$. Исследованы материалы системы Tl_2Se—$As_2(Se, Te)_3$. Все они имеют аморфную структуру и обладают специфич. полупроводниковыми свойствами. Ч. М.

24955. **Эффект Нернста в атомных полупроводниках при учете рассеяния электронов и дырок на ионах примеси. Образцов Ю. Н.,** Ж. техн. физики, 1955, 25, № 6, 995—1002

Вычислен изотермический коэфф. Нернста для атомных полупроводников при наличии носителей обоих знаков с учетом их рассеяния на ионах примеси. Обсуждается температурная зависимость эффекта. Сравнение теории с результатами измерений произведено в другой работе (см след. реф.). Ч. М.

24956. **Экспериментальное исследование поперечного эффекта Нернста-Этингаузена на теллуре. Мочан И. В.,** Ж. техн. физики, 1955, 25, № 6, 1003—1012

Измерены коэфф. Нернста *Q* и Холла *R* на Te, содержащем $\sim 2 \cdot 10^{17}$ $см^{-3}$ примесных атомов Cu. На кривой зависимости *Q* от т-ры имеется максимум при 350° К. Теоретич. кривая, полученная при учете носителей обоих знаков, имеет максимум при 330° К. Эффект Нернста оказался гораздо более чувствительным к примеси носителей другого знака, чем эффективная подвижность по Холлу. Эксперим. данные измерений температурной зависимости $R\sigma$ совпадают с теоретич. кривыми (см. пред. реф.), учитывающими рассеяние на ионах примеси. Ч. М.

24957. **Физика тонких металлических и полупроводниковых слоев. Структура и электрические свойства металлов и полупроводников в тонких слоях. Коноэенко** (Fizica straturilor subţiri de metale şi semiconductori. Structura şi proprietăţile electrice ale metalelor şi semiconductorilor în straturi subţiri. Konozenko I. D.), An Rom.-sov. Ser. mat.-fiz., 1955, 9, № 1, 56—83 (рум.)

См. РЖХим, 1954, 37390.

24958. **Микрорадиография вторичными электронами от различных простых веществ в зависимости от атомного номера последних. Каральник С. М., Находкин Н. Г., Мелешко Л. И.** (Мікрорадіографія вторинними електронами різних простих речовин у залежності від атомного номера останніх. Каральнік С. М., Находкін М. Г., Мелешко Л. І.). Доповіді АН УРСР, 1955, № 3, 255—257 (укр.; рез. русс.)

Методом радиоавтографии исследована интенсивность фотоэлектронной эмиссии, вызванной облучением жесткими рентгеновскими лучами (200 *кв*) следующих в-в: Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Se, Mo, Pd, Ag, Cd, Sn, Sb, Ta, W, Pt, Au, Hg, Pb, Bi, Si. Установлено, что интенсивность эмиссии линейно возрастает с увеличением атомного номера в-ва, но при переходе к элементам, у которых заканчивается заполнение внешней электронной оболочки, происходит скачкообразное уменьшение эмиссии. Эффект объяснен преобладанием вторичных электронов в эмиттируемом пучке. А. Х.

24959. **Электронная эмиссия и другие явления на свежеобработанной поверхности металла. Грунберг** (Electron emission and other phenomena on freshly disturbed metal surfaces. Grunberg L.), Research, 1955, 8, № 6, 210—214 (англ.)

Обзор опубликованных и подлежащих опубликованию работ по исследованию эмиссии электронов свежеобработанными металлич. поверхностями и их фотографич. действию. Эти свойства поверхности используются в лаборатории автора для определения глубины проникновения поверхностной деформации. Библ. 13 назв. А. Х.

24960. **Электросопротивление сплавов медь-золото при низких температурах. Пассалья, Лав** (Electrical resistance of copper-gold alloys at low temperatures. Passaglia Elio, Love William F.), Phys. Rev., 1955, 98, № 4, 1006—1010 (англ.)

Исследовано влияние упорядочения на электросопротивление *R* сплавов Cu-Au различного состава (25—75 ат.% Au). Упорядоченное состояние достигалось длительным отжигом, а разупорядоченное — закалкой

от 550° С. В отличие от предыдущих работ измерения R прозводились при т-рах вплоть до 2° К, в результате чего удалось отличить изменения R, обусловленные чисто структурными изменениями в решетке, от тех, которые вызваны изменением спектра колебаний решетки. Для каждого образца вычислено отношение $R_0 : R_i$ (остаточного сопротивления к сопротивлению при 0° С). Только в сплавах с 25 и 50 ат.% Au $R_0 : R_i$ в отожженном состоянии меньше, чем в закаленном. В сплавах с другим составом $R_0 : R_i$ в обоих состояниях приблизительно одинаковы. Кроме того, дебаевские характеристич. т-ры сплавов, вычисленные по температурной зависимости R, сильно зависят от т-ры, но не зависят от степени отжига. Сделан вывод, что изменения R сплавов Cu-Au в результате отжига или закалки обусловлены только структурными изменениями в решетке и не связаны с изменением спектра ее колебаний. Ш. К.

24961. К вопросу об электропроводности закиси меди. Андриевский А. И., Волощенко В. И., Науч. зап. Львовск. с.-х. ин-та, 1954, **4**, 272—279

Cu-пластинку толщиной 0,25 *мм* окисляли насквозь путем нагревания на воздухе при 1020° в течение 1 часа и затем выдерживали в условиях окисления еще 18 час. Уд. проводимость σ слоя Cu_2O уменьшалась от $\sim 9 \cdot 10^{-4}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ *ом*$^{-1}$ *см*$^{-1}$ в первые 5 час. выдерживания и далее продолжала медленно уменьшаться. На кривой σ—время имеется небольшой максимум σ, соответствующий $\sim$6 час. Уменьшение σ приписано росту зерен и уменьшению общей поверхности их раздела, по которой происходит диффузия носителя тока — сверхстехиометрич. кислорода (Иоффе А. Ф., Изв. АН СССР, сер. физ., 1951, **15**, 4). Существование максимума приписано переходу примесей из центрального слоя пластинки, где они накопились в результате ее двустороннего окисления, в объем зерен. σ в направлении, параллельном поверхности пластинки, в $\sim$3 раза больше, чем в перпендикулярном направлении, что объясняется расположением зерен в слое Cu_2O. Ч. М.

24962. Электропроводность порошкообразных сегнетоэлектриков под давлением. Окамото (Electric conductivity of powdered ferroelectric substances under pressures. Okamoto Fumio), Rev. Phys. Chem. Japan, 1954, **24**, № 1, 9—12 (англ.)

Измерена проводимость σ в постоянном токе порошков сегнетовой соли (I), KH_2PO_4 (II), $NH_4H_2PO_4$ (III) и $BaTiO_3$ (IV) при давл. 1400—20 000 *кГ/см*^{2} и комнатной т-ре. σ I сначала возрастает с давлением, достигает максимума при 3000 *кГ/см*^{2}, а затем снова уменьшается. σ II и III уменьшается, σ IV возрастает с давлением во всем исследованном интервале давлений. Результаты для различных образцов I, II и III при давл. $<$ 5000 *кГ/см*^{2}, а для IV при всех давлениях невоспроизводимы. Прессованные диски I, II и III становятся непрозрачными при 7000 *кГ/см*^{2} и почти прозрачными при 15 000 *кГ/см*^{2}. IV даже при 20 000 *кГ/см*^{2} непрозрачен и имеет вид спекшегося порошка. Результаты объясняются, исходя из поверхностного характера проводимости твердых диэлектриков при низких т-рах. С увеличением давления улучшаются контакты между зернами и уменьшается проводящая поверхность. Эти два противоположных влияния обусловливают появление максимума σ, который в случае II и III должен лежать при давл. $<$ 1400 *кГ/см*^{2}, а в случае IV— при давл. $>$ 20 000 *кГ/см*^{2}. При давл. $>$ 5000 *кГ/см*^{2} различия между проводящими поверхностями различных образцов, обусловленные колебаниями размеров зерен, исчезают и измерения σ становятся воспроизводимыми (для I, II и III). В случае IV поры, трещины и границы зерен трудно уменьшить даже при 20 000 *кГ/см*^{2}. Данные по прозрачности согласуются с этим объяснением. Ч. М.

24963. Влияние адсорбированного водорода на сопротивление прозрачных слоев никеля в неупорядоченном состоянии. Зурман, Шульц (Über die Widerstandsänderung durchsichtiger Nickelschichten im ungeordneten Zustand bei der Adsorption von Wasserstoff. Suhrmann R., Schulz K.), Naturwissenschaften, 1955, **42**, № 11, 340 (нем.)

Прозрачные неупорядоченные слои Ni получали сублимацией Ni на стеклянную или кварцевую пластинки при 90°К. Плотность покрытия $163 \cdot 10^{15}$ атомов Ni на 1 *см*^{2}. Все опыты проводились при 90°К. Начальное сопротивление слоя равно 63,8 *ом*. Через 60—80 мин. вследствие частичного упорядочения R падает до постоянной величины $\sim$63,2 *ом*. Впуск H_2 с начальным давл. $2{,}9 \cdot 10^{-4}$ *мм* вызывает скачкообразный рост R на 0,27%, а p уменьшается до $< 10^{-6}$ *мм* рт. ст. Плотность покрытия поверхности θ (число молекул H_2 на 1 атом Ni) равна 0,31. После откачки H_2 θ падает до постоянной величины 0,23, а R уменьшается до значения, превышающего исходное (на $\sim$0,13%). Новый впуск H_2 с $p = 1{,}4 \cdot 10^{-2}$ *мм* рт. ст. вызывает скачкообразное увеличение R на 2,12%, а p падает до $6 \cdot 10^{-3}$ *мм* рт. ст.; $\theta = 4{,}8$. Откачка уменьшает θ до 3,2 и R на несколько десятых процента. Противоположное по сравнению с упорядоченными Ni-слоями (РЖХим, 1955, 54769) поведение неупорядоченных слоев авторы объясняют тем, что, согласно предварительным опытам, такие слои содержат значительно больше центров с пониженной работой выхода. Адсорбированный H_2 связывает электроны проводимости и R возрастает. Ч. М.

24964. Собственная проводимость сульфидов хрома. Гражданкина Н. П., Факидов И. Г., Докл. АН СССР, 1955, **102**, № 5, 957—960

С целью выяснения строения энергетич. спектра электронов «полуметаллич.» сульфидов хрома (РЖХим, 1954, 35599) исследована температурная зависимость их проводимости σ в области высоких т-р. В атмосфере воздуха или Ar последовательные нагревы до 300—500° и охлаждения CrS или $CrS_{1,08}$ приводят к необратимому изменению σ, что вызвано термич. диссоциацией CrS и не позволяет определить истинную ширину запрещенной зоны ΔE данного в-ва. Воспроизводимые и обратимые кривые $\sigma = f(1/T)$ получены на образцах, помещенных в запаянные эвакуированные ампулы с миним. свободным объемом над образцом. В этих условиях при т-рах выше 150—350° наклоны кривых $\sigma = f(1/T)$ для различных образцов одного и того же состава почти совпадают, что указывает на собственную проводимость сульфидов. Из наклона кривых вычислено, что для образцов, содержащих 50, 52, 53 и 53,5 ат.% S, ΔE равна соответственно 0,89; 0,37; 0,17 и 0,06 *эв*. В соединении $CrS_{1,17}$ (54ат. % S) наблюдается полное перекрытие зон. Это в-во обладает ферромагнетизмом. Т-ра, при которой начинает обнаруживаться собственная проводимость, зависит от состава. Результаты подтверждают показанное рентгенографическим путем (Haraldsen H., Z. anorgan. und allgem. Chem., 1937, **234**, 372) существование непрерывного ряда твердых р-ров Cr-S. Ч. М.

24965. Темновая проводимость CdS. Мацуда (Dark conductivity of cadmium sulphide Matsuda Naozo), J. Sci. Hiroshima Univ., 1954, **A18**, № 1, 77—81 (англ.)

Поликристаллич. пленки CdS выращивали по измененному методу Фрерихса (Frerichs R., Phys. Rev., 1947, **72**, 594). Измерение электропроводности σ производилось при помощи зондов в интервале т-р 20—350°. Исследованы низкоомные образцы с малой энергией активации E и высокоомные с большой E. Фото-

проводимостью обладали лишь высокоомные кристаллы. Зависимость $\lg\sigma - (1/T)$ представляет собой две прямых, образующих ломаную линию. Соответственно этому кристаллы имеют две энергии активации: в низкотемпературной области $E = 0{,}26—0{,}09$ *эв* и в высокотемпературной $E = 0{,}90—0{,}37$ *эв* (данные для разных образцов). Низкоомный образец после прогрева в течение 40 час. при 300° в H_2S (1 *ат*) превращается в высокоомный и фотопроводящий. Такие изменения не наблюдаются при прогреве на воздухе. Эти опыты показывают, что низкоомный CdS содержит избыток Cd. В. Л.

24966. Направленный диэлектрический пробой в монокристаллах. Суита (Directional dielectric breakdown in single crystals. Suita Tokuo), J. Phys. Soc. Japan, 1953, 8, № 1, 126—128 (англ.)

Измерено пробивное напряжение E (в *кв*) монокристаллов NaCl и KCl в кристаллографич. направлениях [100] и [110] в постоянных и импульсных полях. Влияние направления отчетливей обнаруживается в постоянных полях. Результаты при 12°: NaCl $E_{100} = 41$, $E_{110}=38$; KCl $E_{100}=48$, $E_{110}=51$; при 140°: NaCl $E_{100}=20$, $E_{110} = 20$; KCl $E_{100} = 26$, $E_{110} = 26$. Зависимость E от направления приписана различиям в образовании объемного ионного заряда и первич. электронов. А. Х.

24967. Динамическое поведение доменных стенок в титанате бария. Литл (Dynamic behavior of domain walls in barium titanate. Little Elizabeth A.), Phys. Rev., 1955, 98, № 4, 978—984 (англ.)

Оптическими методами исследованы зарождение, рост и взаимодействие 90° и 180° доменов в монокристаллах $BaTiO_3$. Оба типа доменов зарождаются в виде длинных тонких клиньев с начальной скоростью $\sim 10^4$ *см/сек* в полях ~ 5 *кв/см*. Измерена скорость зарождения 90° доменов в монодоменном кристалле в зависимости от амплитуды и длительности приложенных прямоугольных импульсов напряжения. После зарождения домена дальнейший его рост описывается движением доменной стенки. На смещение 90° стенки оказывает сильное влияние деформация и степень зажатия кристалла. Движение стенки прекращается для частот порядка *Мгц*, где начинаются пьезоэлектрич. резонансы кристалла. Боковой рост 180° клиньев зависит от возможности нейтр-ции электрич. зарядов у стенок, что согласуется с представлениями (Hippel A. von, Z. Phys., 1952, **133**, 158) о влиянии электропроводности кристаллов $BaTiO_3$ на динамику образования доменов. Взаимодействие 180° и 90° доменов приводит к конфигурации 90° стенки со сходящимся (или расходящимся) направлениями спонтанной поляризации в соседних доменах. А. Ф.

24968. Полупроводниковые свойства закиси меди. VII. Холл-эффект при температурах ниже комнатной. Нике (Über die Halbleitereigenschaften des Kupferoxyduls. VII. Der Halleffekt unterhalb der Zimmertemperatur. Nieke Helmut), Ann. Physik, 1953, **12**, № 4—6, 297—308 (нем.)

В интервале т-р от +50 до —150° измерены электропроводность $\varkappa$ и постоянная Холла R Cu_2O. Образцы подвергали отжигу при 960° в атмосфере O_2 при давл. p_{O_2} $1\cdot10^{-3}$—30 *мм* рт. ст. с последующим быстрым охлаждением. Методика окисления меди, отжига и охлаждения образцов описана ранее (Blankenburg G. и др., Ann. Physik, 1952, **10**, № 6, 217). Измеренная при 0° зависимость $\varkappa$ от p_{O_2} имеет минимум при p_{O_2} 2 *мм* рт. ст., монотонно возрастая при меньших давлениях, что противоречит результатам цитированной работы. При том же p_{O_2} кривая $R(p_{O_2})$ имеет максимум, причем во всем исследованном интервале давлений R остается >0. Кривые $\lg\varkappa(1/T)$ и $\lg R(1/T)$, приведенные для значений p_{O_2} $1\cdot10^{-3}$, 2 и 30 *мм* рт. ст., имеют вид ломаных линий. Положения изломов на обеих кривых совпадают между собой и соответствуют т-рам, установленным ранее (ч. VI, РЖХим, 1955, 1769). Для тех же значений p_{O_2} кривые $\lg R\varkappa\,(1/T)$ ($R\varkappa$ — величина, пропорциональная подвижности носителей зарядов) при p_{O_2} 2 *мм* рт. ст. характеризуются быстрым возрастанием $R\varkappa$ в интервале между —60 и —100°. При помощи зависимости $\varkappa \sim \varkappa_0 \exp(-c/kT)$ для двух отрезков кривой $\lg\varkappa\,(1/T)$ построены две кривые $c\,(p)$, имеющие максимум. Такие же кривые с максимумом получены из кривых $\lg R\,(1/T)$ с помощью зависимости $R \sim \exp(c/kT)$. Максимумы обеих пар кривых лежат в интервале давл. $1\cdot10^{-1}$ — 1 *мм* рт. ст., что не совпадает с положением экстремумов кривых $\lg\varkappa\,(1/T)$ и $\lg R\,(1/T)$. Этим нарушается правило Мейера о линейной связи c и $\lg\varkappa$ при заданной T. Е. С.

24969. Полупроводниковые свойства закиси меди. VIII. Изменение электропроводности с толщиной пробы при 0° С. Фрицше (Über die Halbleitereigenschaften des Kupferoxyduls. VIII. Die elektrische Leitfähigkeit bei 0° C als Funktion des Ortes innerhalb der Probe. Fritzsche C.), Ann. Physik, 1954, **14**, № 3—5, 135—140 (нем.)

Измерена электропроводность (σ) пластинок Cu_2O ($15 \times 12 \times 2$ *мм*) при 0° на различных расстояниях от их больших поверхностей. Образцы Cu_2O получали окислением электролитич. Cu, отжигали в O_2 (10^{-1}—20 *мм* рт. ст.) при 960° и охлаждали с различной скоростью. В быстро охлажденных образцах σ экспоненциально возрастает от поверхностей вглубь пластинки в слое толщиной $\sim 0{,}4$ *мм* и далее остается постоянной. Величина σ в центральных частях пластинки в ~ 10 раз больше, чем на поверхности. Это различие возрастает с давлением O_2 при отжиге. После сошлифовывания поверхностных слоев с пониженной σ их можно восстановить повторным отжигом и быстрым охлаждением. Пластинки с однородной σ получены путем отжига с последующим медленным охлаждением до т-ры, соответствующей границе устойчивости Cu_2O — CuO при данном давлении O_2, и затем быстрым охлаждением до комнатной т-ры. Пониженная поверхностная σ приписана более быстрому охлаждению поверхности, приводящему к уменьшению поверхностной конц-ии вакантных узлов ионов Cu^+. А. Х.

24970. Полупроводниковые свойства закиси меди. IX. Измерения эффекта Холла при низких температурах. Шмидт (Über die Halbleitereigenschaften des Kupferoxyduls. IX. Halleffektsmessungen bei tiefen Temperaturen. Schmidt P.), Ann. Physik, 1954, **14**, № 6-8, 265—289 (нем.)

На образцах Cu_2O, отожженных и охлажденных спец. образом, измерены электропроводность (σ) и постоянная Холла (R) при т-рах от комнатной до —170°. Кривые зависимости σ от парц. давления O_2 при отжиге обнаруживают ясно выраженный минимум, а кривые R — максимум при давл. 1—2 *мм* рт. ст. При увеличении скорости охлаждения σ уменьшается, а R увеличивается, причем точка экстремума сдвигается в область бо́льших давлений. Кривые $\lg\sigma = f\,(1/T)$ и $\lg R = f\,(1/T)$ для образцов, отжигавшихся при различном давлении O_2, либо прямолинейны, либо состоят из нескольких прямолинейных участков. Исключение составляют кривые $\lg R = f\,(1/T)$ при давлениях, близких точкам экстремума, которые при —80° заметно изогнуты; кривые σ в этой точке деформированы лишь незначительно. Аномалии в этой области особенно резко выражены на кривых $\lg\sigma R = f\,(1/T)$, обнаруживающих отчетливый минимум. Для давлений, далеко отстоящих от экстремальных значений, $\sigma R \propto T^{-3/2}$ (для быстро охлажденных

образцов) или $\sigma R \propto T^{-5/2}$ (для медленно охлажденных). Зависимость энергии активации (определенной из кривых $\lg \sigma = f(1/T)$) от давления O_2 при отжиге обнаруживает максимум при 1—2 *мм* рт. ст. Аномальный ход кривых σR объяснен тем, что в определенном интервале т-р в проводимости, наряду с дырками, значительную роль играют электроны. Адсорбция водяного пара на поверхности уменьшает σ и увеличивает R, а высушивание ее с помощью P_2O_5 дает обратный эффект. Эти явления обусловлены изменениями свойств поверхностного ($\sim$0,01 *мм*) слоя Cu_2O. Э. Р.

24971. **Полупроводниковые свойства закиси меди. X. Исследование электропроводности при нарушении термодинамического равновесия между 600 и 1000° в пределах и вне области устойчивости Cu_2O. XI. Поведение закиси меди в области устойчивости окиси меди. Бланкенбург** (Über die Halbleitereigenschaften des Kupferoxyduls. X. Beobachtungen der elektrischen Leitfähigkeit bei Störung des thermodynamischen Gleichgewichtes zwischen 600° C und 1000° C innerhalb und ausserhalb des Stabilitätsgebietes von Cu_2O. XI. Das Verhalten des Kupferoxyduls im Stabilitätsgebiet des Kupferoxyds. Blankenburg G.), Ann. Physik, 1954, **14**, № 6-8, 290—318 (нем.)

Сообщение X. При изменении т-ры в интервале 600—1000° при постоянном давлении O_2 $p_{O_2} > 10^{-2}$ *мм*. рт. ст. наблюдается нормальный гистерезис, т. е. отставание проводимости σ Cu_2O относительно ее равновесного в данных условиях значения: кривая $\sigma = f(T)$, полученная при понижающейся т-ре, лежит выше кривой, полученной при возрастающей т-ре. При $p_{O_2} < 10^{-3}$ *мм*. рт. ст. наблюдается аномальный гистерезис: σ как бы «обгоняет» ее равновесное значение, соответствующее данным моментальным внешним условиям и кривая $\sigma = f(T)$, полученная при возрастающей т-ре, лежит выше кривой, полученной при понижающейся т-ре. Установлено, что свойства образцов Cu_2O, отожженных в области устойчивости CuO, зависят от пути достижения данных условий отжига.

Сообщение XI. Теоретически рассмотрены изменения фазового и стехиометрич. состава образца Cu_2O при изотермическом и изобарическом переходе из области устойчивости Cu_2O в область устойчивости CuO. Показано, что эти изменения зависят от пути перехода. Предсказываемые теорией изменения электропроводности Cu_2O при этих переходах хорошо согласуются с результатами сообщения X. А. Х.

24972. **Влияние пространственного заряда на дырочный ток в германии. Дейси** (Space-charge limited hole current in germanium. Dacey G. C.), Phys. Rev., 1953, **90**, № 5, 759—763 (англ.)
См. РЖФиз, 1954, 2731.

24973. **Эффекты сильного поля в германии. Конуэлл** (High-field effects in germanium. Conwell Esther M.), Phys. Rev., 1954, **94**, № 4, 1068 (англ.)
См. РЖФиз, 1956, 10684.

24974. **Уравнение Клаузиуса — Мосотти для некоторых типов анизотропных кристаллов. Нейгебауэр** (Clausius-Mosotti equation for certain types of anisotropic crystals. Neugebauer H. E. J.), Canad. J. Phys., 1954, **32**, № 1, 1—8 (англ.)

Выводится обобщенное ур-ние Клаузиуса — Мосотти на основе предположения о зависимости поляризации частиц от направления поля, вследствие чего, за исключением лишь весьма спец. случаев, кристалл оказывается анизотропным, т. е. диэлектрич. проницаемость зависит от направления поля. Кроме того, предполагается, что все частицы одинаковы, что главные оси тензоров поляризуемости ориентированы параллельно друг другу и что частицы упакованы не слишком тесно. Ур-ния могут быть применены к искусств. диэлектрику, применяемому в качестве материала для линз для микроволновой спектроскопии. И. Э.

24975. **Интерпретация измерений проводимости, эффекта Холла и инфракрасного поглощения в антимониде индия. Остин, Мак-Клаймонт** (The interpretation of Hall effect, conductivity and infra-red measurements in indium antimonide. Austin I. G., McClymont D. R.), Physica, 1954, **20**, № 11, 1077—1083 (англ.)

Исследованы проводимость σ, постоянная Холла R и ИК-поглощение в поли- и монокристаллич. образцах InSb в области т-р от —140 до +200°. Исходные компоненты и слитки InSb подвергались зонной очистке. Граница ИК-поглощения с ростом т-ры смещается в сторону более коротких волн с температурным коэфф. $-2{,}6\cdot10^{-4}$ *эв/град*. Собственной проводимости не наблюдалось. Уменьшение сопротивления и R при высоких т-рах авторы объясняют наличием равных конц-ий электронов и большой величиной отношения подвижностей электронов и дырок. Определено положение уровня Ферми в *n*-InSb в зависимости от т-ры. Н. Т.

24976. **Изучение сегнетоэлектрического перехода в первичном фосфате калия с помощью диффракции нейтронов. Бейкон, Пиз** (A neutron-diffraction study of the ferroelectric transition of potassium dihydrogen phosphate. Bacon G. E., Pease R. S.), Proc. Roy. Soc., 1955, **A230**, № 1182, 359—381 (англ.)

Методом измерения диффракции нейтронов при 77, 132 и 293° K установлено, что ионы H^+ в сегнетоэлектрич. фазе KH_2PO_4 в соответствии с теорией Слетера (Slater J. C., J. Chem. Phys., 1941, **9**, 16) находятся в упорядоченном состоянии. Наложение постоянного поля вдоль оси *z* превращает образец в однодоменный монокристалл. Перемена знака поля приводит к смещению ионов H^+ вдоль связи O—H—O из одних мест упорядоченного состояния в другие. Тепловое движение ионов H^+ в пределах потенциальных ям, образованных остовом KPO, практически не зависит от т-ры и, по-видимому, обусловлено нулевой энергией. Определены параметры всех атомов и длины связей при всех т-рах. И. И.

24977. **Электропроводность ферромагнитных металлов при низких температурах. Туров Е. А.**, Изв. АН СССР, сер. физ., 1955, **19**, № 4, 474—480

Ферромагнитные металлы обладают специфич. добавочным электросопротивлением ρ, обусловленным процессами соударения электронов проводимости с ферромагнонами. При низких т-рах T ρ имеет вид $\rho = C_1T + C_2T^2$, где C_1 и C_2 — константы, не зависящие от т-ры. Первая часть обусловлена теми столкновениями электронов проводимости с ферромагнонами, которые связаны с магнитным спин-орбитальным взаимодействием *s*- и *d*-электронов ферромагнетика и при которых магнитное квантовое число системы m изменяется на ± 1. Вторая часть обусловлена столкновениями с $\Delta m = 0$, связанными с *s-d* электростатич. взаимодействием. При достаточно низких т-рах (возможно, в области гелиевых т-р) ρ может превзойти по величине обычное решеточное сопротивление, пропорциональное T^5. Имеется возможность выделения ферромагнонной части сопротивления путем возбуждения спин-системы не термическим, а магнитным способом (напр. при ферромагнитном резонансе). Ш. К.

24978. **Исследование фотомагнитоэлектрического эффекта в закиси меди при низких температурах. Комар А. П., Рейнов Н. М., Шалыт С. С.**, Изв. АН СССР, сер. физ., 1955, **19**, № 4, 444—446

Теория фотомагнитоэлектрической э. д. с. V Кикоина — Носкова приводит (Френкель Я. И., Sow. Phys.,

1934, 5, 597) к следующей зависимости V от поля H: $V = aH / [1 + (\mu H / c)^2]$, где a — константа, μ — подвижность носителей тока. При $\mu H / c \approx 0$ зависимость V от H линейна. Цель работы — исследовать зависимость V от H в Cu_2O в условиях, когда $\mu H / c$ порядка 1, и на основе полученных результатов оценить μ. V измерена в полях до 25 000 *э* при т-рах 77 и 4,2°K. Найдено: $\mu_{77°K} \approx 1{,}2 \cdot 10^6$ ед. CGS, $\mu_{4{,}2°K} \approx 3{,}6 \cdot 10^6$ ед. CGS. Ш. К.

24979. Магнитные элементарные области. Эльшнер, Андре (Magnetische Elementarbezirke. Elschner B., Andrä W.), Fortschr. Phys., 1955, **3**, № 4-5, 163—217 (нем.)

Обзор. Библ. 78 назв. А. Н.

24980. Магнитная восприимчивость α-марганца при низких температурах. Арротт, Колс, Голдман (Magnetic susceptibility of α manganese at low temperatures. Arrott A., Coles B. R., Goldman J. E.), Phys. Rev., 1955, **98**, № 6, 1864—1865 (англ.)

Измерена магнитная восприимчивость (χ) α-Mn в интервале от 1,8° K до комнатной т-ры. Исследовались 2 образца: литой, содержавший 0,4 ат.% H, 0,11 ат.% O и 0,09 ат.% N, и изготовленный электролитически, содержавший не более 0,02 ат.% H. В согласии с литературными данными обнаружено, что у обоих образцов при комнатной т-ре $\chi \sim 10^{-5}$, а при 120—170° χ проходит через максимум. χ литого образца увеличивается с уменьшением т-ры $<100°$ K. При гелиевых т-рах этот образец становится ферромагнитным. Остаточная намагниченность его составляет $\sim 0{,}07$ при гелиевых т-рах и быстро убывает с повышением т-ры. Намагниченность же электролитич. образца при гелиевых т-рах лишь незначительно (на $\sim 10\%$) больше намагниченности при комнатной т-ре. Литой образец был подвергнут отжигу при 500°, в результате которого бóльшая часть примесей была, повидимому, удалена. После отжига его χ при 4,2° K была всего лишь на 2% выше χ при 300° K, а остаточная намагниченность составляла 0,003. Авторы приходят к выводу, что низкотемпературный ферромагнетизм α-Mn, а также наблюденное в другой работе (РЖХим, 1956, 12265) увеличение χ Mn при низких т-рах обусловлены присутствием в образцах примесей и не присущи чистому Mn. Ш. К.

24981. Магнитные восприимчивости кристаллического и жидкого галлия. Маршан (Susceptibilités magnétiques du cristal de gallium et du gallium liquide. Marchand André), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 5, 468—470 (франц.)

Измерена температурная зависимость главных уд. магнитных восприимчивостей монокристаллов ромбич. Ga. В интервале т-р 80—290°K χ_a, χ_b и χ_c изменяются монотонно. При 80 и 290°K соответственно $\chi_a = -(0{,}240 \pm 0{,}008) \cdot 10^{-6}$ и $-(0{,}150 \pm 0{,}005) \cdot 10^{-6}$; $\chi_b = -(0{,}467 \pm 0{,}007) \cdot 10^{-6}$ и $-(0{,}506 \pm 0{,}008) \cdot 10^{-6}$; $\chi_c = -(0{,}343 \pm 0{,}007) \cdot 10^{-6}$ и $-(0{,}278 \pm 0{,}006) \cdot 10^{-6}$. Приведены результаты измерений $\chi_b - \chi_a$, $\chi_c - \chi_a$, а также восприимчивости порошкообразного Ga. Жидкий Ga обнаруживает слабый парамагнетизм. При 40°C его восприимчивость составляет $(+0{,}036 \pm 0{,}006) \cdot 10^{-6}$. Ш. К.

24982. Об антиферромагнетизме в металлах. Тредголд (On antiferromagnetism in metals. Tredgold R. H.), Proc. Phys. Soc., 1954, **A67**, № 11, 1018—1020 (англ.)

Произведена попытка выяснения условий возникновения антиферромагнетизма в металлах с помощью простой модели линейной цепочки водородоподобных атомов, атомные волновые функции которых аппроксимируются выражениями вида $\exp(-{}^1/_2\beta^2r^2)$. С помощью этих волновых функций строятся волновые функции электрона. Входящий в эти функции параметр λ определяется из условия минимума энергии системы, соответствующего основному состоянию. Решение этой вариационной задачи дает для основного состояния $\lambda^2 = 0{,}9030$ и для части энергии, зависящей только от λ, $E' = -0{,}6005$ ат. ед. на атом. Это состояние является антиферромагнитным с эффективным значением магнитного момента атома, равным $0{,}9030\ \mu_B$. Полученные результаты подтверждают предположение, что у в-ва, имеющего узкую частично заполненную энергетич. зону и не являющегося ферромагнитным, при достаточно низких т-рах появляются антиферромагнитные свойства. Это, в свою очередь, подтверждает высказанную ранее точку зрения (РЖХим, 1954, 47786; 1955, 15865) на основное состояние Cr и Mn как на антиферромагнитное. Поскольку узкая частично заполненная зона имеется у редкоземельных металлов, то возможно, что они при низких т-рах окажутся антиферромагнитными. Этому предположению соответствует наличие слабо выраженной аномалии теплоемкости при низких т-рах у Ce, Pr и Nd (Parkinson D. H., Simon F. E., Spedding F. H., Proc. Roy. Soc., 1951, **A207**, 137). Е. М.

24983. Анизотропия магнитных свойств монокристаллов цинка при низких температурах. Веркин Б. И., Дмитренко И. М., Изв. АН СССР, сер. физ., 1955, **19**, № 4, 409—428

Исследована зависимость эффекта де-Хааза — ван-Альфена в монокристалле Zn от угла ϑ между направлением магнитного поля и гексагональной осью кристалла при двух ориентациях последнего. Измерены разности главных восприимчивостей $(\Delta\chi)_1 = \chi_3 - \chi_1$ и $(\Delta\chi)_2 = \chi_3 - \chi_2$ в полях 1500—20 000 *э* при т-рах $\leqslant 4{,}2°$K. Функциональная зависимость обеих $\Delta\chi$ от $1/H$ при 4,2° K складывается из трех компонент вида: $B_1^i H^{-3/2} \sin(\omega_i/H - \delta_i) \exp(-B_2^i/H)$, где $i = 1, 2, 3$. Основная компонента имеет низкую частоту, две другие — высокочастотные с близкими ω_i. Периоды и амплитуды осцилляций всех трех компонент зависят от ϑ. Период основной компоненты резко убывает при увеличении ϑ от нуля до 90°. Ее амплитуда в постоянном поле растет с ϑ (при малых ϑ), проходит через максимум, а затем, при $\vartheta \to 90°$, резко убывает. Период одной высокочастотной компоненты очень медленно уменьшается, а период другой гораздо быстрее увеличивается с ϑ. Различный характер угловой зависимости периодов трех компонент свидетельствует в пользу представления о существовании в Zn различных групп электронов, каждая из которых частично обусловливает исследуемый эффект. Ш. К.

24984. Намагниченность насыщения и кристаллохимия ферримагнитных окислов. Гортер Е. В., Успехи физ. наук, 1955, **57**, № 2, 279—346; № 3, 435—483

См. РЖХим, 1955, 25716, 54534; 1956, 263.

24985. Теория низкотемпературных свойств ферромагнитных кристаллов. Ван-Кранендонк (Theory of the low-temperature properties of ferromagnetic crystals. Van Kranendonk J.), Physica, 1955, **21**, № 1, 81—82 (англ.)

В качестве модели ферромагнетика при низких т-рах рассмотрена решетка из N спинов $^1/_2$, взаимодействующих друг с другом (обменное взаимодействие) и с внешним полем B. Собственные значения как суммарного спина $\hat{S}_z$, так и обменной энергии системы (E_n) определяются числом спиновых отклонений (СО) n, равным 0,1... N. Если обозначить: $A = \exp(-N\mu_B / 2kT)$, $z = \exp(-g\mu_B B / 2kT)$ и $Z_n = \Sigma \exp(-E_n / kT)$ (суммирование производится по всем состояниям с n СО), то статистич. сумма рассматриваемой системы принимает такой же вид, какой

имеет статистич. сумма реального газа, а именно: $Z = A\Sigma_n z^n Z_n$. Последнее обстоятельство позволяет применить к неидеальному бозе-газу СО методы, разработанные в теории реальных газов и жидкостей. Для применения метода разложения по степеням плотности свободная энергия разложена в ряд по степеням $\rho = \bar{n}/N$ — среднего относительного числа СО: $G = NkT(\rho \ln \rho + \Sigma_k a_k \rho^k)$. Вириальные коэфф. a_k могут быть выражены через Z_n. Для вычисления зависимости $\rho(B, T)$ энергия взаимодействия двух СО принята равной $+\infty$, если оба СО находятся в одном узле, равной удвоенному обменному интегралу с обратным знаком, если СО находятся на соседних узлах решетки, и равной нулю во всех остальных случаях. В первом приближении СО образуют идеальный газ, а $\rho(0, T)$ при низких т-рах зависит от T по закону $T^{3/2}$. Второе приближение учитывает двойные столкновения СО. Показано, что даже при $\rho \ll 1$ (низкие т-ры) соответствующая поправка к температурной зависимости ρ значительна. Ш. К.

24986. **Ядерный магнитный резонанс в металлических Li и Na. Джонс, Шифф** (Nuclear magnetic resonance in metallic lithium and sodium. Jones H., Schiff B.), Proc. Phys. Soc., 1954, **A67**, № 3, 217—220 (англ.)

Проведен квантовомеханич. расчет смещения частот ядерного магнитного резонанса в металлич. Li и Na относительно резонансных частот тех же ядер в хим. соединениях (Knight W. D., Phys. Rev., 1949, **76**, 1259; Townes C. H. и др., Phys. Rev., 1950, **77**, 852). Показано, что это смещение зависит от природы электронного состояния на поверхности Ферми. Результаты вычислений согласуются с опытом и подтверждают, что электронные состояния на поверхности Ферми для Na *s*-подобны, а для Li *p*-подобны. К. В.

24987. **Спектр магнитного ядерного резонанса B^{11} в керните. Уотерман, Волков** (Nuclear magnetic resonance spectrum of B^{11} in kernite. Waterman H. H., Volkoff G. M.), Canad. J. Physics, 1955, **33**, № 5, 156—175 (англ.)

Исследовался магнитный резонанс (МР) ядер B^{11} в монокристалле кернита ($Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$) (I) при вращении моноклинного кристалла I в поле $H = 7060$ *гс*. При $H \perp$ или $\parallel$ оси *b* кристалла наблюдалось 11 линий, а во всех других ориентациях 21 линия. Авторы объясняют это тем, что в I имеются 4 положения атомов B^{11} с разными константами квадрупольного взаимодействия (ККВ). Слабое КВ, накладываясь на зеемановское расщепление уровней B^{11} (спин $^3/_2$), дает для каждого ядра 3 линии с различными частотами. Если H направлено произвольно (случай 1), то общее число линий будет равно 24, если же $H \parallel$ или $\perp$ оси *b* (случай 2), то линий будет 12. Так как КВ слабы, то 2 (случай 2) или 4 (случай 1) центральных линий сливаются в одну, и число линий становится равным 11 или 21, что и наблюдается на опыте. В соответствии с развитой ранее теорией (РЖХим, 1955, 39629) найдены значения абс. величин ККВ в *Мгц* и параметров асимметрии для четырех неэквивалентных положений B^{11}. Результаты, вытекающие из исследования МР ядер B^{11} согласуются с рентгенографич. данными о положении атомов B в I. Предварительные исследования МР ядер Na^{23} в I показывают, что имеется не более двух неэквивалентных положений атомов Na и ни одно из них не находится на кристаллич. оси. Это противоречит рентгенографич. данным (Portoles L., Estud. geol. Inst. Mallada, 1947, 5, 3; 1948, **7**, 21; Minder W., Z. Krist, 1935, **A92**, 301). Л. Ш.

24988. **Эффект де-Хааза — ван-Альфена. III. Опыты в полях с напряженностью до 32 000 э. Диллон, Шёнберг** (The de Haas—van Alphen effect. III. Experiments at fields up to 32 kG. Dhillon J. S., Shoenberg D.), Philos. Trans. Roy. Soc. London, 1955, **A248**, № 937, 1—21 (англ.)

Периодическая зависимость магнитной анизотропии от напряженности магнитного поля наблюдалась на образцах Bi и Zn в полях 1500—32 000 *э* при т-рах 4,19 и ~1,5° К. Исследовались фаза колебаний, содержание гармоник и вид зависимости амплитуды от напряженности поля. Для Bi опытные данные хорошо согласуются с теоретич. ф-лой, за исключением знаков основной частоты и нечетных гармоник. Для Zn зависимость амплитуды от напряженности поля при больших значениях последней сильно отличается от теоретич.; гармоники выражены значительно слабее, чем у Bi; фазы основной частоты и первой гармоники отличны от теоретич. Слабая зависимость от напряженности поля наблюдалась у Bi даже при 85° К. У Zn в самых сильных полях наблюдались колебания со значительным меньшим периодом. Качественно наблюдались колебания с очень малым периодом у Pb; у Au, Cu и Ag колебания не были обнаружены. Часть II см. Philos. Trans. Roy. Soc. London, 1952, **A245**, 1. Л. С.

24989. **Исправление к статье «Магнитное и дилатометрическое исследование образования $CeMg_3$». Гомман, Коэн** (Errata. Gaume-Mahn Françoise, m-me, Cohen Micheline, m-lle) C. r. Acad. sci., 1954, **238**, № 21, 2132 (франц.)

К РЖХим, 1956, 262.

24990. **Исследование анизотропии микротвердости кристаллов NaCl и KCl по методу царапания. Боярская Ю. С.**, Уч. зап. Кишиневск. ун-та, 1955, **17**, 159—169

Исследование микротвердости по методу царапания на приборе ПМТ-3 четырехгранной алмазной пирамидой при нагрузках в 2—10 *г* и интервале скоростей 0,0002—0,2 *см/сек* показало, что на гранях NaCl и KCl образуются «пластичные царапины» (разрушение материала с предварительной пластич. деформацией). На грани (100) получается четырехлепестковая розетка микротвердости с максимумами микротвердости вдоль [110] и минимумами вдоль [100], то же — на грани (110) с минимумами, расположенными вдоль [100] и [110], и максимумами микротвердости, лежащими в интервале направлений царапания от 30° с [110] до 45° с [110]. Для грани (111) получаются трехлепестковые розетки микротвердости и обнаруживается явление полярной анизотропии: при направлении царапания от центра кристалла к его краю максимумы трехлепестковой розетки направлены к углам треугольной грани (111), т. е. к общей точке пересечения направления [112] и направления скольжения; при направлении царапания от края кристалла к его центру максимумы трехлепестковой розетки, наоборот, направлены к середине сторон треугольной грани (111). При испытании стальным конусом при нагрузке 2 *г* и скорости 0,08 *см/сек* на гранях куба NaCl образуются «хрупкие царапины», т. е. имеет место другой механизм царапания, и на грани (100), получается четырехлепестковая розетка микротвердости с максимумами вдоль [100] и минимумами вдоль [110]. М. Л.

24991. **О некоторых особенностях роста кристаллов этилендиаминтартрата (ЕДТ). Клир, Шаки** (On some properties of ethylene diamine tartrate (EDT) crystal growth. Klier Emanuel, Shaki Mansour), Чехосл. физ. ж., 1955, 5, № 3, 404—417 (англ.; рез. русс.)

См. РЖХим, 1955, 42522.

24992 К. **Кристаллография. (Учебник для геол.-развед. вузов и ун-тов). Изд. 3-е, испр. и доп. Попов Г. М., Шафрановский И. И. М.**, Госгеолтехиздат, 1955, 296, стр., илл., 8 р. 45 к.

24993 К. **Диффракция нейтронов.** **Бейкон** (Neutron diffraction. Bacon George Edward. Oxford, Clarendon Press., 1955, IX, 299 pp., ill., 35 sh.) (англ.)

24994 К. **Кристаллографические данные. Классификация веществ по пространственным группам и их идентификация по размерам элементарных ячеек.** **Донне, Новацкий** (Crystal data. Classification of substances by space groups and their identification from cell dimensions. Donnay J. D. H., Nowacki Werner. Mem. Geol. Soc. America, 1954, № 60, 719 pp.) (англ.)

24995 К. **Кристаллическая структура канкринита.** **Нитоллон** (Structure cristalline de la cancrinite. Nithollon Pierre. Paris, Serv. docum. inform. techn. aéronaut., 1955, 49 p., ill., 425 fr.) (франц.)

24996 К. **Исследование кристаллической текстуры, полученной при прогрессивной прокатке монокристаллов алюминия.** **Маненц** [Etude des textures cristallines obtenues par laminage progressif de monocristaux d'aluminium. Manenc Jack. (Publ. scient. et techn. Ministère air. № 293). Paris, Serv. docum. et inform. techn. aéronaut., 1954, iv, 119 p., ill., 1400 fr.] (франц.)

24997 К. **Динамическая теория кристаллических решеток.** **Борн, Хуан Гунь** (Dynamical theory of crystal lattices., Born Max, Huang Kun. Oxford, 1954, 429 pp., 50 sh.) (англ.)

24998 Д. **Кристаллическая структура ксонотлита.** **Мамедов Х. С.** Автореф. дисс. канд. геол.-минералог. н., Ин-т кристаллогр. АН СССР, М., 1955

24999 Д. **Рентгеноструктурное исследование твердых растворов сегнетоэлектриков со структурой типа перовскита.** **Веневцев Ю. Н.** Автореф. дисс. канд. физ.-матем. н., Моск. инж.-физ. ин-т, М., 1955

25000 Д. **Рентгенографическое определение термических коэффициентов расширения карбонила железа** (α-, β- и γ-фазы). **Хазенауэр** (Röntgenographische Bestimmung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Karbonyleisen (α-, β-und γ-Phase). Hasenauer Walter. Diss. phil. Wien, 1955, Maschinenschr.), Oesterr. Bibliogr., 1955, № 11, 9 (нем.)

25001 Д. **Плотность упаковки ионов в кристаллах** (**Некоторые соотношения между плотностью и кристаллической структурой вещества**). **Стариков К. З.** Автореф. дисс. канд. физ.-матем. н., Казахск. ун-т, Алма-Ата, 1955

25002 Д. **Изучение процессов кристаллизации расплавов и стекол пироксенового состава.** **Котлова А. Г.** Автореф. дисс. канд. геол.-минералог. н., Ин-т геол. наук АН СССР, М., 1955

25003 Д. **К теории диффузионных процессов в твердых телах.** **Максимов Б. И.** Автореф. дисс. канд. физ.-матем. н., Киевск. ун-т, М., 1955

25004 Д. **Исследование электрических свойств некоторых соединений элементов III, V групп.** **Халилов А. Ю.** Автореф. дисс. канд. физ.-матем. н., Ленингр. физ.-техн. ин-т АН СССР, Л., 1955

25005 Д. **Исследование люминесценции антрацена и его производных в полистироле.** **Ануфриева Е. В.** Автореф. дисс. канд. физ.-матем. н., Ин-т высокомолекул. соединений АН СССР, Л., 1955

25006 Д. **Исследование спектра экситонного поглощения света в кристалле закиси меди.** **Захарченя Б. П.** Автореф. дисс. канд. физ.-матем. н., Ленингр. физ.-техн. ин-т АН СССР, Л., 1955

См. также: Кристаллич. структуры, рентгеногр., электроногр., нейтроногр. исслед. 24856, 25085, 25109, 25114, 25392, 25393, 25856, 25876; 2452Мет, 2454Мет, 2455Мет, 2458Мет, 2462Мет, 2463Мет, 2466Мет, 2468Мет, — 2470Мет, 2484Нет, 2519Мет, 2523Мет, 3435Мет, 3437Нет, 3440Мет, 3441Мет, 3445Мет, 3448Мет, 3449Мет, 3452Мет — 3455Мет, 3457Мет, 3458Мет, 3461Мет, 3464Мет, 3465Мет, 3578Мет. Магнитный резонанс 24854, 24865. Фаз. превращения, полиморфизм, 2441Мет, 2442Мет, 2443Мет, 3434Мет, 3439Мет, 3519Мет, 3520Мет, Термодинамика кристаллов 25066, 25389. Спектры и др. оптич. св-ва кристаллов 24809, 24831, — 24835, 24840, 24843, 24848. Рост кристаллов 24700; 2439Мет, 2440Мет. Природа хим. связи в кристаллах 24783, 24876. Приборы и оборудование 26065, 26093, — 26095, 26097, — 26100. Др. вопр. 25387, 25388, 25446, 36308; 2465Мет.

ЖИДКОСТИ И АМОРФНЫЕ ТЕЛА. ГАЗЫ

25007. **О теории жидкостей.** **Винтер** (Considérationssur la théorie des liquides. Winter Jacques), Ann. Inst. Henri Poincare, 1954, 14, № 1, 1—33 (франц.)

Критически излагается содержание работы (Waerden, van der, Z. Physik, 1948, **118**, 473), в которой жидкость описывается как разупорядоченная решеткообразная структура. На этой основе рассматриваются проблемы вязкости, устойчивости ламинарного течения и «биологич. поля». В. Ц.

25008. **Смеси жестких сферических молекул.** **Олдер** (Mixtures of rigid spherical molecules. Alder Berni J.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 2, 263—271 (англ.)

Для описания посредством радиальной функции распределения двойных смесей использована модель жестких сферич. молекул; отношение размеров молекул обоих типов выбрано 3 : 1, чтобы подчеркнуть различие компонент. Получено ур-ние состояния $pv / NkT = 1 + (2\pi N / 3v) [x_\alpha^2 a_{\alpha\alpha}^3 g_{\alpha\alpha} (1) + 2x_\alpha x_\beta a_{\alpha\beta}^3 g_{\alpha\beta} (a_{\alpha\beta} / a_{\alpha\alpha}) + x_\beta^2 a_{\beta\beta}^3 g_{\beta\beta} (a_{\beta\beta} / a_{\alpha\alpha})]$, где x_α, x_β — мол. доли компонент, $a_{\alpha\alpha}$, $a_{\beta\beta}$ — диаметры молекул, $a_{\alpha\beta} = (a_{\alpha\alpha} + a_{\beta\beta}) / 2$, а $g_{\alpha\alpha}(x)$, $g_{\alpha\beta}(x)$, $g_{\beta\beta}(x)$ — потенциалы взаимодействия, для которых, в приближении суперпозиции, получена система интегральных ур-ний. Эта система решена численно методом итераций; даются таблицы для трех плотностей (когда сферы занимают $^7/_{180}$, $^7/_{60}$, $^7/_{30}$ всего объема) и нескольких соотношений содержания компонент ($x_\alpha : x_\beta = 1, 3, 27$). Эти результаты использованы для вычисления значений $pv / RT - 1$, а также энтропии и свободной энергии. В. У.

25009. **Межмолекулярные потенциалы аргона, криптона и ксенона.** **Уолли, Шнейдер** (Intermolecular potentials of argon, krypton, and xenon. Whalley E., Schneider W. G.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 9, 1644—1650 (англ.)

Дан обзор методов определения параметров ε, r_0 и r_m для потенциалов вида $u = \varepsilon f(r)$ при $f = 4[(r_0/2)^{12} - (r_0/r)^6]$, $f = 2(r_m/r)^9 - 3(r_m/r)^6$ и $f = (1 - 6/\alpha)^{-1} \{(6/\alpha) \times \exp(1 - r/r_m) - (r_m/r)^6\}$. Предложено применять метод наименьших квадратов для определения указанных параметров; с использованием эксперим. данных табулированы их значения. В. Ц.

25010. **Влияние ориентационных сил на вторые вириальные коэффициенты.** **Касл, Досон, Джансен** (Effect of orientational forces on second virial coefficients. Castle Barbara J., Dawson John M., Jansen Laurens), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 9, 1733 (англ.)

Для второго вириального коэфф. в лучшем приближении, чем в других работах (РЖХим, 1955, 51429, 51430), получено выражение $B(T) + (2\pi N r_0^3/3) \{F(y) -$

— $(720\,\theta^4/320\,\varepsilon^2 r_0^{10})\ H_{10}(y) + 0{,}09\ (\theta^2\varkappa^2/\varepsilon r_0^5)\ H_{11}(y)$ — —$(0{,}05\,\varkappa^2+0{,}095\,\varkappa^4)\ H_{12}(y)$, где $\varkappa$ — фактор анизотропии, $y=2(\varepsilon/kT)^{1/2}$, $F(y) = -(y^{1/2}/4)\,\Sigma_{p=0}^{\infty}\Gamma\,[(2p-1)/4]y^p/p!$, $H_n(y) = y^{(27-n)/6}\Sigma_{p=0}^{\infty}\Gamma\,[(6p+n-3)/12]\,y^p/p!$, а ε и r_0 — константы потенциала (12; 6) Леннард-Джонса. Для лучшего согласия теории с опытом предложено в выражении для $H_n(y)$ заменять функцию Γ на «неполную» Γ-функцию (Pearson K., Tables of the incomplete Γ-function Cambrige, 1951) по ф-ле $\Gamma y^2(x)=\int_0^{y^2}e^{-t}t^{z-1}dt$. В. Ц.

25011. О следствиях из уравнения состояния, в особенности из уравнений нулевой, первой и второй степени. Пинтер (O slejedovima jednačaba stanja, specijalno o jednadžbama nultog, prvog i drugog stepena. Pinter Tomislav), Farmac. glasnik, 1954, **10**, № 3, 100—106 (хорв.; рез. нем.)

На основе предыдущих работ (Pinter T., Acta phys. polon., 1935, **4**, 23; Z. Elektrochem., 1937, **43**, 669) предложено следующее правило: ур-ние состояния n-го ранга имеет $n+1$ константу. Поэтому ур-ние для идеального газа $pv = RT$ — нулевого ранга, а ур-ние $p(v-b) = RT$ — первого, оно может считаться ур-нием полуидеального газа (полуидеальные газы — такие газы, между молекулами которых нет сил притяжения). Ур-ние первого ранга является известным ур-нием Закура (Sackur O., Z. phys. Chem., 1909, **70**, 447; Z. Electrochem., 1912, **18**, 641), которое он рассматривал как ур-ние для осмотич. давления. Между «растворенными» молекулами, повидимому, нет сил притяжения. Аналогично в случае смеси газов, когда, согласно наблюдениям (Townend D. T. A., Bhatt L. A., Proc. Roy., Soc., 1931, **A134**, 502), CO, «растворенная» в водороде, ведет себя более «идеально», чем такое же кол-во CO в таком же пустом объеме. Если подставить в ур-ние второго ранга $p(v-b) = RT - a/v$ значения $b = v_k/2$, $a = p_k v_k^2$, $RT/p_k v_k = 3/2$, то получается приведенное ур-ние: $\pi = 3\vartheta/(2\varphi-1) - 2/\varphi(2\varphi-1)$. Отмечается, что почти все теоретич. обоснования ур-ния состояния третьего ранга Ван-дер-Ваальса вытекают из ур-ния второго ранга. С. Ш.

25012. Второя вязкость в жидкостях. Номото (流體の第二粘性·能本乙彦), 日本物理學會誌, Нихон буцури гаккайси, Proc. Phys. Soc. Japan, 1955, **10**, № 6, 213—214 (япон.)

Обзор. В. Л.

25013. О зависимости вязкости жидкостей от новой приведенной температуры. Поспехов Д. А., Ж. прикл. химии, 1953, **26**, № 6, 644—648.

Показано, что в некоторых случаях зависимость отношения η к $\eta_{пл}$, где η — вязкость при данной т-ре, $\eta_{пл}$ — вязкость при т-ре плавления, от новой приведенной т-ры $\theta = (T = T_{пл})/(T_{кр} - T_{пл})$ (T — переменная т-ра, $T_{пл}$ и $T_{кр}$ — соответственно т-ры плавления и критическая, выраженные в °K) может выражаться общей кривой для гомологич. соединений. О. Г.

25014. Полезное соотношение между некоторыми физическими свойствами жидкости. Фрейзер (A useful correlation of some physical properties of liquids. Fraser M. H.), Research, 1955, **8**, № 11, S57—S58 (англ.)

Предложено следующее соотношение между вязкостью η (в пуазах), давлением пара p (в *мм* рт. ст.) и поверхностным натяжением γ (в *дин/см*): $\eta^2 p^\alpha/\gamma = \beta$. Здесь α и β — постоянные. Приведены значения α и $\beta\cdot 10^7$ соответственно для *н*-гексана 0,31613; 25,411, *н*-октана 0,33860; 29,750, бензола 0,47554; 108,10, толуола 0,3677· 37,778, этилового спирта 0,58844; 583,41, этиленгликоля 0,77040; 88,585 и ртути 0,073497; 3,0709. Расчеты, представленные графиками и таблицей, указывают на удовлетворит. выполнимость приведенного соотношения в широких интервалах давлений. В. Ц.

25015. О связи строения жидкостей с их электрическими свойствами. Регель А. Р. В сб.: Строение и физические свойства вещества в жидком состоянии. Киев, Изд-во ун-та, 1954, 117—131

На основе анализа эксперим. данных, имеющихся в литературе, и результатов собственных исследований автор показывает, что электрич. свойства жидких металлов мало отличаются от твердых металлов, т. е. преобладание металлич. типа связи при плавлении не нарушается, а у таких полуметаллов как висмут, сурьма и галлий даже усиливается. Это согласуется с незначительными изменениями структуры ближнего порядка при плавлении, наблюдаемыми рентгенографически. Для качеств. анализа влияния плавления на электрич. свойства автор считает необходимым учитывать не только исходную структуру в твердом состоянии, но и структуру расплава. Сопоставление температурной зависимости электропроводности (σ) и плотности (ρ), а также других данных о структуре показывает наличие несомненной корреляции между ними. В-ва с одинаковой структурой в твердом состоянии при плавлении могут изменять свои электрич. свойства и плотность (которая в определенной мере отражает структурные изменения) самым различным образом. Эти изменения имеют закономерный характер, связанный с периодическим законом Д. И. Менделеева. Плавление Si, Ge, GaSb и InSb ведет к резкому возрастанию σ и ρ, что, очевидно, связано с перестройкой ближнего порядка от структуры алмаза к более плотным упаковкам, характерным для металла. Плавление HgSe приводит к резкому уменьшению σ и ρ, что может быть объяснено образованием молекулярной жидкости. Связь σ со структурой для в-в с «линейными гомеополярными связями» рассмотрена на примере Se, Te и системы Se — Te, образующей непрерывный ряд твердых р-ров. Показано, что для глубокого понимания электрич. свойств в-ва как в твердом, так и в жидком состоянии необходим детальный анализ статистики характера ближнего порядка. С другой стороны, изучение электрич. свойств в-ва в твердом и жидком состояниях может помочь в анализе структуры жидкости. Г. Р.

25016. К вопросу о применении интегрального анализа при определении структуры жидкостей. Лашко А. С. В сб.: Строение и физические свойства вещества в жидком состоянии. Киев, Изд-во ун-та, 1954, 39—44

Для определения функции распределения методом интегрального анализа требуется знание кривой интенсивности в широком интервале значений $s = 4\pi/\lambda \sin\theta$ (где λ — длина волны; 2θ — угол рассеяния), охватывающем все интерференционные эффекты. В эксперим. условиях, при использовании не очень коротких волн, кривая интенсивности определяется в ограниченном интервале изменения s, что должно сказываться на результатах анализа, внося ошибку в кривую атомного распределения. С целью анализа возможных ошибок построены кривые атомного распределения для трех типов куб. упаковок: простой, гранецентрированной и объемноцентрированной. Функция плотности определялась как сумма ряда гауссовых функций, соответствующих различным шаровым слоям атомов, окружающих центральный атом. По кривым распределения вычислены кривые интенсивности. Затем кривые интенсивности разбивались на различные участки и для каждого из них определялась функция атомного распределения. В результате недоучета первого максимума интенсивности для всех трех упаковок наблюдается уменьшение координационного числа без заметного изменения

радиуса координационной сферы. Вывод не обобщает все возможные случаи. Недоучет интенсивности при больших углах рассеяния приводит к размытию распределения, в результате чего первый максимум делается более широким, хотя площадь под ним изменяется мало. Несмотря на то, что пренебрежение первым максимумом, а также отбрасывание участков кривой интенсивности для больших углов не приводит к существенным изменениям в расположении координационных сфер на кривых распределения, влияние этих операций на площадь под первым максимумом на кривой распределения таково, что может привести к неправильному заключению о типе упаковки. Н. Р.

25017. Подтверждение существования двойной молекулы гелия. Кихара, Канеко (Confirmation of the existence of a helium double-molecule. Kihara Taro, Kaneko Shobu), J. Phys. Soc. Japan, 1955, **10**, № 4, 314—315 (англ.)

Подтверждаются результаты одного из авторов (РЖХим, 1955, 54566) путем анализа второго вириального коэфф. при низких т-рах $T \leqslant 2T_B$, где $T_B = 26,0°$ K (т-ра Бойля), с использованием межмолекулярного потенциала вида: $U(r) = \infty\ (r < \sigma)$, $U(r) = -\varepsilon < 0$ $(\sigma < r < g\sigma)$, $U(r) = 0\ (g\sigma < r)$, где $1,5 \leqslant g \leqslant 2,0$, а r — расстояние между центрами одноатомных молекул. Вводя параметр $s = \{[2(g-1)/\pi\hbar]\sigma\}^2 m\varepsilon$, авторы получают $B = (4\pi\hbar^2/mk\tau)^{3/2} f(\tau)$, где $\tau \equiv \pi skT/[4(g-1)^2\varepsilon]$. Значения функции $f(\tau)$ приведены в таблице и по этим данным построены кривые зависимости $(mkT/4\pi\hbar^2)^{3/2} B$ от T/T_B для различных s и g, согласующиеся с опытом. Авторы делают вывод, что для системы $He^4 - He^4$ параметр s находится в пределах $1 < s < 4/3$, что соответствует области $3/4 < s < 1$ для системы $He^3 - He^3$, рассмотренной в цитируемой работе. О. Ю.

25018. О теории жидкого He^3. Голдстейн (On the theory of liquid He^3. Goldstein Louis), Phys. Rev., 1954, **96**, № 6, 1455—1460 (англ.)

Если рассматривать жидкий He^3 как идеальную жидкость при т-ре абс. нуля, то характеристич. т-ра обмена, равная 0,45° K, близка к вычисленному значению т-ры для обмена антипараллельных спинов (1° K) (Goldstein L., Goldstein M., Phys. Rev., 1949, **76**, 464 (A); J. Chem. Phys., 1950, **18**, 538). Эти расчеты не объясняют совпадения опытных значений ядерной парамагнитной восприимчивости с вычисленными на основе модели идеального газа Ферми. Определяется энтропия спиновой неупорядоченности и связанная с ней теплоемкость жидкого He^3 на основе модели жидкости, часть частиц которой имеет отличный от нуля спин. Статистически показано, что отношение парамагнитной восприимчивости этой жидкости к восприимчивости, которую дает закон Кюри-Ланжевена, равно отношению числа частиц с отличным от нуля спином к общему числу частиц. Вычисляются обычным путем энтропия спиновой неупорядоченности и теплоемкость, выражающиеся через упомянутое выше отношение. Дан график энтропии и теплоемкости как функции т-ры. Сравнение с опытом показывает, что при т-рах $1,0 \leqslant T \leqslant 1,5°$ K значительная часть полной энтропии жидкого He^3, а ниже 1° K подавляющая ее часть — спинового происхождения. При 0,4° K 40% всей теплоемкости, а при $T \leqslant 0,4 - 0,3°$ K бо́льшая ее часть также спинового происхождения. Максимум спиновой теплоемкости при достаточно низких т-рах можно установить косвенно по значениям общей теплоемкости жидкого He^3. С. Ш.

25019. О роли обменных сил в проблеме He II. Франкетти (Tentative on the rôle of exchange forces in the problem of He II. Franchetti S.), Nuovo cimento, 1955, **1**, Suppl., № 2, 159—160 (англ.)

При построении одночастичных собственных функций принимается, что избыток кинетич. энергии зависит от импульсов квадратично, так что они непригодны для описания фононов (характерных для очень низких т-р), но могут представлять ротоны (преобладающие при $T > 1°$ K). Введен лишь один произвольный параметр, который может быть выбран так, чтобы дать правильную величину нулевой энергии и в то же время эффективную массу порядка (несколько больше) m_{He}. Исследование обменных интегралов показывает, что существенное отличие от случая свободных частиц заключается в появлении структурного фактора, определяемого «локальными» собственными функциями, описывающими движение атома в среднем поле его соседей. Эти интегралы содержат подлежащий нахождению параметр r_0 — нижний предел интегрирования по взаимным расстояниям взаимодействующих атомов. Для его нахождения сравнено кол-во поглощенной теплоты с числом испарившихся «частиц» в интервале т-р от 0° K до λ-точки. Использованы эксперим. данные о плотности ρ_n нормальной жидкости и о теплоемкости. Чтобы получить из них энергию ξ, поглощаемую при испарении частицы, требуется предположение о природе «частиц». Выдвинуты две гипотезы: 1) частицы суть фононы; 2) они суть атомные массы. Выражение ξ как функции т-ры показывает, что разумные результаты получаются ниже 0,3° K из предположения 1 и выше 0,8 °K из предположения 2. В промежуточной области ни одно из них в отдельности не годится. Поскольку обменные силы должны дать рост энергии возбуждения, r_0 надо выбрать так, чтобы получить практически нулевое значение обменного интеграла в пределе нулевого импульса (т. е. для $T \to 0$); получается $r_0 \sim 2$A. Обменная энергия вычислена как функция т-ры; кривая хорошо согласуется с той, которая следует из температурного хода плотности. В. У.

25020. Обоснование двухжидкостной теории с точки зрения молекулярной теории. Оно (二流體理論の分子論的基礎づけ. 小野周), 日本物理學會誌, Нихон буцури гаккайси, Proc. Phys. Soc. Japan, 1955, **10**, № 6, 208—209 (япон.)

Обзор. В. Л.

25021. Номограмма газового переноса. Като (ガス輸送のノモグラフ. 河東準), 化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng (Tohyo), 1954, 18, № 1. 38 (япон.)

25022. Влияние давления на вязкость газов. Варгафтик Н. Б., Тр. Моск. авиац. ин-та, 1955, вып. 51, 53—66

Для описания зависимости вязкости η сжатых газов предложено ур-ние $\eta = \eta_t + B\rho^m$, где η_t — вязкость при 1 *ата*, ρ — плотность, B и m — постоянные для данного в-ва. Приведены следующие значения этих постоянных (в той же последовательности): N_2 0,0068; 1,63, CO_2 0,00525; 1,70, CH_4 0,0447; 1,50 (при этом плотность в *г/см*³, вязкость — в пуазах), водяной пар $1,26 \cdot 10^{-8}$; 1,48 (плотность в *кг сек²/м⁴*, вязкость в *кг сек/м²*). В. Ц.

25023. Свободная конвекция между двумя вертикальными плоскостями при наличии температурного градиента с постоянным наклоном. Прейгер (Free convection between two vertical plates in the presence of an inclined temperature gradient. Prager Stephen.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 9, 1742 (англ.)

Получено ур-ние, описывающее конвекцию жидкости с постоянным коэфф. теплового расширения, постоянными теплоемкостью и теплопроводностью между двумя вертикильными параллельными плоскостями для случая, когда градиент т-ры составляет постоянный угол с этими плоскостями. В. Ц.

25024. Скорость звука в газах и флюктуация плотности и энергии. Лепендин Л. Ф. В сб.:

Применение ультраакустики и исследование вещества. Вып. 2, М., Изд. МОПИ, 1955, 75—79

На основе термодинамич. соотношений получена ф-ла зависимости скорости звука от флюктуаций плотности и энергии. Указано на возможность рассматривать скорость звука как величину, характеризующую развитие флюктуации, поскольку ее минимум соответствует максимуму флюктуации. В. Ц.

25025. Диэлектрическая постоянная неидеального неполярного газа. Бакингем, Попл (The dielectric constant of an imperfect non-polar gas. Buckingham A. D., Pople J. A.), Trans. Faraday Soc., 1955, 51, № 8, 1029—1035 (англ.)

Полный момент диэлектрич. поляризации $\gamma P = (\varepsilon_s - 1) V_m / (\varepsilon_s + 2)$, где ε_s — статич. диэлектрич. поляризация, V_m — молярный объем, разложен по обратным степеням $V_m: \gamma P = a + b / V_m + c / V_m^2 + \ldots$, где $a, b\ldots$ — «диэлектрич. вириальные коэфф». Найдены следующие их значения: $a = (4\pi N/3)(\alpha + \mu_0^2/3kT)$ и $b = (4\pi N^2/3\Omega) \int \{[{}^1/_2 (\partial (\mu_1 + \mu_2) / \partial E_0) \mathbf{e} - \alpha] + [{}^1/_2 (\mu_1 + \mu_2)^2 - \mu_0^2] / 3kT]\} \exp\{-u_{12} / kT\} d\tau_2$. Здесь Ω — интеграл по угловым координатам, E_0 — напряженность электрич. поля, e — единичный вектор в направлении поля, α — средняя поляризуемость молекулы, u_{12} — межмолекулярный потенциал парного взаимодействия, μ_0 — перманентный дипольный момент, μ_i — наведенный магнитный момент i-й молекулы. В случае неполярных газов рассмотрены следующие эффекты: 1) изменение поляризуемости молекулы из-за наличия соседей (Michels, de Boer, Bijl, Physica, 1937, 4, 981; de Groot, ten Seldam, Physica, 1946, 12, 669); 2) наличие суммарного момента, наведенного полями индуцированных моментов соседних молекул (Kirkwood, J. Chem. Phys., 1936, 4, 592); 3) возникновение у молекул без перманентных диполей моментов, наведенных квадрупольными моментами других молекул. Парное взаимодействие учтено в форме Леннард-Джонса: $u_{12} = 4\varepsilon \{(r_0/r)^{12} - (r_0/r)^6\}$. Получена ф-ла: $b = (8\pi^2 N^0 \alpha^2/9) \{\alpha r_0^{-3} y^{-4} H_6(y) + (\theta^2/8\varepsilon) r_0^{-5} y^{-2} H_8(y)\}$, где $H_n(y) = y^{(27-n)/6} \Sigma_{p=0}^{\infty} \Gamma[(6P + n - 3)/12] y^P / P!$, $y = 2(\varepsilon / kT)^{1/2}$ и θ — квадрупольный момент. Сопоставление теории с опытом без учета 3-го эффекта для Ar (Clay, van der Maesen, Physica, 1949, 15, 467; Michels, ten Seldam, Overdijk, Physica, 1951, 17, 781) и C_2H_4 (Yvon, C. r. Acad. sci., 1936, 202, 35) дает значительное расхождение в первом случае и не очень большое — во втором. Сравнение с опытом для CO_2 (Beattie и др., J. Chem. Phys., 1951, 19, 1222) показывает, что для него основную роль играет 3-й эффект. 1-й и 2-й эффекты могут быть в эксперименте отделены от 3-го путем наблюдения на различных частотах. В. Ц.

25026. Статистическая механика неидеальных полярных газов. Часть 1. Вторые вириальные коэффициенты. Часть 2. Диэлектрическая поляризация. Баккингем, Попл (The statistical mechanics of imperfect polar gases. Part 1. Second virial coefficient. Part 2. Dielectric polarization. Buckingham A. D., Pople J. A.), Trans. Faraday Soc., 1955, 51, № 9, 1173—1183 (англ.)

Часть I. Рассматриваются межмолекулярные силы в неидеальном газе, состоящем из поляризующихся молекул, обладающих постоянным дипольным моментом. Качественно обсуждается роль сил, не связанных с наличием постоянного дипольного момента квадрупольных сил и сил, зависящих от формы молекул. На основе потенциальной энергии вида $u = u^{(0)} + \mu_0^2 r^{-3} [X + \alpha r^{-3} Y + \alpha^2 r^{-6} Z]$, где $u^{(0)} = 4\varepsilon [(r_0/r)^{12} - (r_0/r)^6]$ — потенциал Леннард — Джонса, μ_0 — дипольный момент, α — поляризуемость, X, Y и Z — функции только углов взаимной ориентации диполей (Stockmayer, J. Chem. Phys., 1941, 9, 398). Получено следующее выражение для второго вириального коэфф. $B(T) = (2/3)\pi N r_0^3 \times \{F(y,\tau) - q[(y^2\tau^3/1920) H_{12}(y) + (y^6\tau^5/134400) H_{18}(y) + \ldots] - q^2 [(11r^2/320) H_{12}(y) + \ldots] - \ldots\}$. Здесь $r = \mu_0^2/\varepsilon r_0^2$, $q = \alpha / r_0^3$, $H_k(y) = y^{(27-k)/6} \Sigma_{p=0}^{\infty} \Gamma[(6P + n - 3)/12](y^P / P!)$ и $F(y, \tau) = y^{-2} \{H_{12}(y) - (1/2) H_6(y) - \Sigma_{n=1}^{\infty} \{n! \times 2^{-n-1} / (2n+1)!\}^2 y^{4n-4} \tau^{2n} H_{6n}(y) \Sigma_{t=0}^{n} (2t)! / (t!)^{-2}$. Приводятся таблицы функции $H_k(y)$ для K от 6 до 17 и y от 0,6 до 3,2. При учете квадрупольного взаимодействия $B(T) = (2\pi N r_0^3/3) \{F(y, \tau) - \gamma [(r/64) H_8(y) - (y^2\tau^2/320) \times H_{11}(y) + \ldots] - \gamma^2 [(7/320) H_{10}(y) - (3y^2\tau/1120) H_{13}(y) + \ldots] - \gamma^3 [-(9/7840) H_{15}(y) + \ldots] - \ldots\}$, где $\gamma = \theta^2/\varepsilon r_0^5$, θ — квадрупольный момент. По наблюдаемым величинам оценены параметры ε / k и r_0 для CH_3OH, H_2O, CH_3Cl, CH_3F.

Часть II. Полная поляризация γP разложена в ряд по обратным степеням молярного объема V_m $\gamma P = [(\varepsilon_s - 1)/(\varepsilon_s + 2)] V_m = a + b / V_m + c / V_m^2 + \ldots$, где ε_s — статич. диэлектрич. постоянная и a, b и c — диэлектрич. вириальные коэфф. Величины a и b в общем виде были определены ранее (Kirkwood, J. Chem. Phys., 1936, 4, 592; см. реф. 25010); непосредственная подстановка потенциала, учитывающего лишь взаимодействие точечных диполей [первые два слагаемых в выражении для u даст для b значения, в несколько раз отличающиеся от наблюдаемых (Keyes, Oncley, Chem. Rev., 1936, 19, 195; David и др., J. Chem. Phys., 1952, 20, 969 с пересчетом авторов)]. После обсуждения различных возможностей дополнительного учета эффектов, связанных с полярностью молекул, авторы приходят к выводу, что у CH_3F правильное значение b может быть получено лишь при учете несферичности молекул. В. Ц.

25027. Диэлектрическая поляризация полярных жидкостей. Мандель (La polarisation diélectrique des liquides polaires. Mandel M.), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 7-8, 1018—1025 (франц.)

Изложение и критика различных теорий полярных жидкостей (Fröhlich H. Theory of dielectrics. Clarendon Press, Oxford, 1949; Kirkwood J. G., J. Chem. Phys., 1939, 7, 911; Onsager L., J. Amer. Chem. Soc., 1936, 58, 1486; Böttcher C. Theory of electric polarisation. Elseviers, 1952). В. Ц.

25028. Диэлектрическая поляризация в полярных веществах. Замечания к статье Гарриса и Олдера. Фрёлих (Dielectric polarization in polar substances. Remark on a paper by F. E. Harris and B. J. Alder. Fröhlich H.), J. Chem. Phys., 1954, 22, № 11, 1804—1806 (англ.)

Автор приходит к выводу, что ур-ние, описывающее поляризацию полярных изотропных в-в, выведенное Гаррисом и Олдером (РЖХим, 1954, 35564), неточно, и поэтому следствия из него требуют пересмотра. А. Г.

25029. О теории молекулярной поляризации в газах. II. Влияние молекулярных взаимодействий на функцию Клаузиуса — Мосотти для систем сферических неполярных молекул. Мазур, Джансен (On the theory of molecular polarization in gases. II. Effect of molecular interactions on the Clausius — Mosotti function for systems of spherical nonpolar molecules. Mazur P., Jansen L.), Physica, 1955, 21, № 3, 208—218 (англ.)

Статистическая теория Ивона — Кирквуда, объясняющая отклонения от постоянного значения функции Клаузиуса — Мосотти статистич. флюктуациями инду-

цированных дипольных моментов, дает лишь качеств. согласие с опытом. Отклонения при высоких плотностях можно объяснить взаимодействиями первого порядка между молекулами (силы отталкивания). Лучшее, чем в сообщении I (РЖХим, 1956, 21872), согласие с эксперим. данными можно получить при учете двух эффектов: 1) изменения поляризуемости с расстоянием между молекулами, 2) статистич. флюктуаций в индуцированных дипольных моментах и в поляризуемостях молекул. Квантовомеханич. расчетом показано, что оба эффекта учитываются выражением $(\varepsilon - 1)/(\varepsilon + 2)V = 4/3 \cdot \pi N \alpha_0 [1 + R'(n, T)]$, где $R'(n, T)$ содержит полную функциональную зависимость выражения Клаузиуса — Мосотти от плотности и т-ры. Относительное изменение средней поляризуемости является функцией т-ры и плотности:

$$\overline{\Delta\alpha}/\alpha_0 = (\bar{\alpha} - \alpha_0)/\alpha_0 = a(T)_n + b(T)_n^2.$$

Расчет, сделанный для атомов He при низких т-рах, указывает на линейную зависимость изменения средней поляризуемости атомов He от плотности в пределах до 200 *амага*. Из полученных данных следует, что поправка к функции Клаузиуса — Мосотти, обусловленная зависимостью $\overline{\Delta\alpha}/\alpha_0$ от плотности, того же порядка величины, что и эффект флюктуации индуцированных дипольных моментов. Эффект увеличивается с увеличением плотности и несколько снижается с ростом т-ры. Для атомов аргона результаты расчета не совпадают с опытом, однако они значительно ближе к нему, чем вычисленные на основе теории Ивона — Кирквуда. Авторы отмечают, что применимость их метода, а также статистич. теории, ограничивается областью низких плотностей. При более высоких значениях плотности возникают математич. затруднения и приходится оперировать с медленно сходящимися рядами. Кроме того, в возмущенную волновую функцию необходимо при этом включать не только диполи, но и более высокие индуцированные мультиполи. А. З.

25030. Вязкость и строение нормальных парафинов и их растворов в жидком состоянии. Голик А. З., Равикович С. Д., Укр. хим. ж., 1955, 21, № 1, 39—47

Приводятся результаты исследования коэфф. вязкости (η) в связи с молекулярной структурой чистых парафинов (гексан, гептан, октан), а также их двойных и тройных р-ров. Коэфф. η измерялся капиллярным вискозиметром, разновидности которого (для низких т-р и для интервала т-р от комнатной до т-ры кипения) описаны подробно. Измерена также крит. т-ра ($T_{кр}$) исследованных жидкостей. На основании литературных данных делается вывод, что *н*-парафины в жидком состоянии образуют группу в-в, характеризующуюся сходным видом функции атомного размещения и одинаковым типом межмолекулярной связи. Для чистых парафинов кривые $\eta = f(t)$ располагаются тем выше, чем выше $T_{кр}$ парафина. Для двойных р-ров парафинов кривые $\eta = f(t)$ располагаются между соответственными кривыми компонентов и тем выше, чем выше $T_{кр}$ р-ра. Крит. т-ры р-ров октана в гексане и гексана в гептане растут линейно по мере увеличения конц-ии компонента с более высокой $T_{кр}$. Если $T_{кр}$ р-ра и чистой жидкости одинаковы, то кривые для таких жидкостей совмещаются. Эти жидкости названы «изовязкостными». Приведен состав изовязкостных р-ров. Таким образом, для групп сходных по структуре жидкостей $T_{кр}$ однозначно определяет кривую $\eta = f(t)$. Показано, что температурная зависимость для р-ров парафинов подчиняется в исследованном интервале т-р экспоненциальному закону. Энергия активации вязкого течения двойных р-ров парафинов является квадратичной функцией конц-ии; предэкспоненциальный множитель от конц-ии не зависит. Для тройных р-ров гексан-гептан-октан кривые $\eta = f(t)$ также располагаются в порядке возрастания $T_{кр}$ р-ра. Приведен состав тройных изовязкостных р-ров. Г. Р.

25031. Вязкость и молекулярная структура жидких металлов. Голик А. З. В сб.: Строение и физические свойства вещества в жидком состоянии. Киев, изд-во ун-та, 1954, 83—85

Для исследования связи вязкости (η) жидкости со структурой выбраны в-ва, обладающие сходным строением в жидком состоянии — Hg, Cd, Zn. По известному отношению крит. т-ры к т-ре кипения для ртути определяются крит. т-ры Cd и Zn, которые соответственно равны 2529 и 2910 ° K. Опыт показывает, что кривые $\eta = f(t)$ для этих металлов лежат тем выше, чем больше крит. т-ра данного в-ва; аналогичная картина наблюдается в случае жидких Li, Na, K, Pb и Cs. Исследована вязкость жидких сплавов Cd в Hg и Zn в Hg. Кривые $\eta = f(t)$ лежат между кривыми компонентов и тем выше, чем больше т-ра кипения, а следовательно и крит. т-ра. Кривые $\eta = f(t)$ совпали для следующих р-ров: 20% Cd в Hg и 8% Zn в Hg; 11% Cd в Hg и 4,3% Zn в Hg; 8,3%Cd в Hg и 3%Zn в Hg. Температурная зависимость η подчиняется показательному закону. Энергия активации вязкого течения является линейной функцией конц-ии. Приведенные факты свидетельствуют о связи вязкости с молекулярной структурой в-ва в жидком состоянии, а также о целесообразности для исследования групп жидкостей по приказу одинаковой упаковки молекул и одинаковому типу межмолекулярной связи. Г. Р.

25032. Вязкость и молекулярное строение нормальных спиртов и их растворов. Голик А. З., Равикович С. Д., Орищенко А. В., Укр. хим. ж., 1955, 21, № 2, 167—175

Приведены результаты исследования плотности, коэфф. вязкости (η) и крит. т-р ($T_{кр}$) *н*-спиртов (метанол, этанол, пропанол, бутанол) и их р-ров в связи с молекулярным строением. Для измерения плотности жидкостей в широком интервале т-р и конц-ий использовался метод, основанный на фиксации положения безразличного равновесия стеклянного поплавка в испытуемой жидкости. η измерялся капиллярным вискозиметром, а $T_{кр}$ — по моменту исчезновения и появления мениска жидкости в запаянной ампуле. Кривая температурной зависимости плотности и η чистых спиртов лежит тем выше, чем выше их $T_{кр}$. Рассчитана энергия активации и предэкспоненциальный множитель (A). Показано, что энергия активации растет, а A убывает с ростом $T_{кр}$ спирта. Исследована $T_{кр}$ и η р-ров одного одноатомного спирта в другом, а также р-ры глицерина и гликоля в этаноле. Кривые $\eta = f(t)$ для р-ров лежат между кривыми компонентов и тем выше, чем больше $T_{кр}$ р-ра. В случае когда $T_{кр}$ р-ров или р-ра и чистого спирта одинаковы, кривые $\eta = f(t)$ для таких жидкостей совпадают, так что для сходных по своей молекулярной структуре жидкостей крит. т-ра однозначно определяет кривую $\eta = f(t)$. Энергия активации вязкого течения растет, а A убывает с ростом конц-ии компонента с более высокой $T_{кр}$. Для тройных р-ров *н*-спиртов получены такие же закономерности, как и для двойных. Показывается, что крит. т-ра связана с глубиной потенциальной ямы, а следовательно, с энергией связи между молекулами. Чем глубже яма, тем больше крит. т-ра спирта, тем круче стенки ямы, тем меньше коэфф. теплового расширения и сжимаемости, тем больше η. Г. Р.

25033. Вязкость и молекулярное строение чистых жидкостей и жидких растворов. Голик А. З.

В сб.: Строение и физические свойства вещества в жидком состоянии. Киев, изд-во ун-та, 1954, 69—74

Анализируется связь вязкости с молекулярной структурой жидкостей; уточняется понятие молекулярной структуры жидкостей и предлагается принцип их классификации. Для полной характеристики молекулярной структуры в-ва в жидком состоянии необходимо знание не только размещения частиц (радиус координационной сферы и координационное число), но и межмолекулярного взаимодействия. Автор считает, что интенсивность межмолекулярного взаимодействия можно характеризовать крит. т-рой в-ва. Объяснение температурной зависимости таких физ. свойств, как вязкость (η), сжимаемость (β), скрытая теплота испарения (L) и др. следует искать в изменении молекулярной структуры жидкости, так как состав и строение молекул при изменении т-ры существенно не изменяются. Если подобрать в-ва с одинаковой упаковкой молекул и одинаковым типом связи, то характер температурной зависимости данного свойства у таких в-в будет иметь сходный вид. На основе эксперим. работ автора с сотрудниками (РЖХим, 1956, 25030—25032) предложена классификация жидкостей по признаку сходства их молекулярной структуры; в одну группу должны быть отнесены в-ва, обладающие сходной функцией атомного размещения и одинаковым типом межмолекулярной связи. Г. Р.

25034. Валентная теория вязкости и текучесть в критической области температур для тугоплавких стеклообразующих веществ. М ю л л е р Р. Л., Ж. прикл. химии, 1955, **28**, № 10, 1077—1087

Допуская, что текучесть силикатных расплавов определяется скоростью трансформации (переключения) валентных связей, активируемых термически, и что лабильные ионные связи должны обусловливать значительно меньшую энергию активации смещения ионов друг относительно друга, автор выводит ур-ние зависимости текучести для валентносвязанной системы атомов от т-ры и свободной энергии активации. Вязкость стекла находится в прямой зависимости от плотности упаковки валентных связей, т. е. от числа валентных связей на 1 *см*^{2}, и обусловливается, таким образом, в основном содержанием в стекле неионизированного стеклообразующего окисла (кремний, бор и др.). По эксперим. данным о вязкостях для силикатов определено значение свободной энергии активации, энтропии активации и теплоты активации в зависимости от т-ры. Показано, что лишь заметно выше т-ры плавления активирование текучести протекает без приращения энтропии. Автор различает следующие физ. состояния стеклообразующих в-в, связывая их с состоянием валентных связей. 1. Низкотемпературное стабильное, характеризуемое полным отсутствием процессов вследствие жесткости валентных связей. 2. Лабильное — при валентных колебаниях и переключениях валентных связей, сопровождающихся перегруппировками атомов. 3. Жидкое состояние с беспорядочно всесторонними колебаниями и перегруппировками атомов, лимитируемыми безэнтропийной трансформацией связей. С. Д.

25035. Модельное изучение жидкого состояния. Р а д ч е н к о И. В., Ш е с т а к о в с к и й Ф. К. В сб.: Строение и физические свойства вещества в жидком состоянии. Киев, Изд-во ун-та, 1954

С целью выяснения вопроса о влиянии сил взаимодействия на размещение частиц и на диффракцию на модели (деревянные кружки, плавающие на поверхности жидкости в плоском стеклянном сосуде и фотографируемые на просвет) исследовано влияние центральных сил взаимодействия между частицами на размещение частиц. Показано, что на модельном опыте можно наблюдать постепенное изменение диффракционной картины от той, которая получается при рассеянии рентгеновских лучей газами, до той, которая получается при рассеянии их кристаллом. Влияние на диффракционную картину упорядоченности, вызванной дипольными и центральными силами, различно. Если дипольные силы размывают второй и третий максимумы, то центральные силы, наоборот, его усиливают. При выяснении на модельных опытах влияния на размещение частиц сил взаимодействия между частицами двух компонентов, образующих смесь, установлено следующее. Если между частицами действуют силы такого рода, что между одноименными силы притяжения слабее, чем между разноименными, то получается равномерное распределение одних частиц среди других. Если между частицами действуют силы притяжения, но между одноименными они больше, чем между разноименными, получается размещение частиц, соответствующих размещению компонентов в твердом эвтектич. сплаве. На основании рентгенографич. исследований этот результат можно сопоставить с размещением частиц в жидких сплавах. Обзорное введение. Библ. 21 назв. Н. Р.

25036. Рентгенографическое изучение переохлажденного дифенилового эфира. Р а д ч е н к о И. В., Ш е с т а к о в с к и й Ф. К. В сб.: Строение и физические свойства вещества в жидком состоянии. Киев, Изд-во ун-та, 1954, 63—68

Рентгенографически исследовалось строение дифенилового эфира выше точки плавления и в переохлажденном состоянии (на 15° выше точки кристаллизации и на 10° ниже ее). Авторы приходят к выводу, что переохлаждение дифенилового эфира не вызывает более резких изменений в угловой зависимости рассеяния рентгеновских лучей по сравнению с теми, которые наблюдаются при приближении к точке кристаллизации других в-в (жидкого висмута и при переохлаждении галлия). Наблюдаемые изменения значительно меньше для дифенилового эфира, чем для простых жидкостей (ртути). Поэтому нет основания считать, что структура дифенилового эфира при переохлаждении испытывает существенные изменения. Сказанное подтверждается также тем, что такие свойства, как поверхностное натяжение, уд. теплоемкость и давление пара, связанные со структурой жидкости, в случае дифенилового эфира при переходе через точку кристаллизации без кристаллизации скачкообразно не изменяются. Н. Р.

25037. Вязкость и структура расплавленных силикатов. Б о к р и с, Л о у (Viscosity and the structure of molten silicates. B o c k r i s J. O'M., L o w e D. C.), Proc. Roy. Soc. 1954, **A226**, № 1167, 423—435 (англ.)

Пользуясь описанным ранее (РЖХим, 1955, 43375) вискозиметром, авторы измерили вязкости 14 расплавов системы $CaO-SiO_2$ (30—58 мол. % CaO) при т-рах 1450—1800°. Изотермы вязкости являются гладкими функциями состава и не обнаруживают перегибов или минимумов, в отличие от результатов измерений других исследователей, выполнявших опыты в графитовых тиглях, разъедаемых расплавами. Вязкость системы изменяется в пределах 0,54—21,2 *пуаз*. Энергия активации вязкого течения быстро уменьшается при добавлении к кремнезему 0—12 мол. % окислов металлов, а в дальнейшем изменяется мало. В системе $CaO-SiO_2$ в исследованной области составов энергия активации уменьшается от 45 до 35 *ккал/моль*. Отсюда делается вывод, что примерно при содержании $\sim 12\%$ окисла металла наступает существенное изменение структуры расплавов. В системах, в которых содержание превышает 12 мол. %, движущимися частицами являются дискретные силикатные анионы. В основных расплавах

такими анионами могут быть, напр., SiO_4^{4-}, $Si_2O_7^{6-}$, $Si_3O_{10}^{8-}$, $Si_5O_{16}^{12-}$, $Si_{10}O_{31}^{22-}$ и др. Размер анионов увеличивается по мере увеличения конц-ии. Ставится под сомнение теория строения силикатных расплавов Энделля и Хеллбрюгге, согласно которой в расплаве, содержащем 50—67% SiO_2, образуются неопределенные цепи и неопределенные двумерные анионы, а при конц-ии SiO_2, превышающей 67% — трехмерные связи. При образовании такой структуры наблюдалось бы значит. увеличение энергии активации, уже начиная с 50% окисла металла, что не подтверждается опытом. С. Д.

25038. Рентгенографическое исследование расплавленных солей KNO_3 и $NaNO_3$. Данилов В. И., Красницкий С. Я., Докл. АН СССР, 1955, **101**, № 4, 661—664

Исследована структура расплавленных солей KNO_3 и $NaNO_3$ методом интегрального анализа кривых интенсивности. Рентгенограммы с жидких солей получены в серебряном и молибденовом излучениях, монохроматизированных отражением от кристалла каменной соли. Кривые радиального распределения электронной плотности для жидких солей тождественны при малых расстояниях (до 2 А). На обеих кривых в этом интервале наблюдается по одному изолированному максимуму, которые отвечают примерно расстоянию 1,3 А. Площади под максимумами также близки. При значениях, больших 2 А, ход кривых различен. Из анализа кривых радиального распределения жидких солей следует, что в расплавленных солях KNO_3 и $NaNO_3$ структурными единицами являются металлич. ионы и радикалы NO_3. Структура радикала в жидкой соли сохраняется такой же, как в кристаллах, при этом радикал можно рассматривать состоящим из перманентно связанных между собой атомов азота и кислорода. В исследованных жидких солях наблюдается упорядоченность в расположении структурных единиц. Преимущественными расстояниями между ионами оказываются те же, что и в твердом состоянии. Н. Р.

25039. Влияние ультразвука на дегазацию жидкостей на частотах 40 и 500 *кгц*. Капустин А. В сб.: Применение ультраакустики к исследованию вещества. Вып. 2, М., Изд. МОПИ, 1955, 165—167

Наблюдался процесс дегазации конц. р-ра сахара, трансформаторного масла, глицерина и вакуумного масла под воздействием ультразвука на частотах 40 и 500 *кгц*. Крупные пузырьки воздуха сразу выносились на поверхность жидкости, а мелкие собирались в комплексы, а затем поднимались. В. Ц.

25040. Исследования поглощения ультразвука в жидкостях оптическим методом с применением фотоэлемента. Стремоусов В. И. В сб.: Применение ультраакустики к исслед. вещества. Вып. 2, М., Изд. МОПИ, 1955, 91—96

Оптическим методом с применением фотоэлемента, включенного в цепь усилителя переменного тока (точность метода 4—5%), изучена на частотах 6,8 и 12 *Мгц* температурная зависимость коэфф. поглощения ультразвука в гомологич. ряду предельных одноатомных спиртов: метилового, этилового, *н*-пропилового, *н*-бутилового, *н*-гексилового, *н*-октилового (вторичного), *н*-нонилового, *изо*-пропилового, *изо*-бутилового и *изо*-амилового. Все исследованные жидкости имеют один характер температурной зависимости поглощения: резкий спад с ростом т-ры при низких и постепенный при более высоких т-рах. Сопоставление результатов с теорией указывает на зависимость коэфф. объемной вязкости от т-ры, находящуюся в качеств. согласии с представлениями о перераспределении «ближнего порядка», т. е. к приблизительно экспоненциальной зависимости объемной вязкости от т-ры (Френкель Я. И., Образцов Ю., Ж. эксперим. и теор. физики, 1936, 561). В ряду нормальных первичных спиртов поглощение во всем исследованном интервале т-р (от —70 до +90°) растет при переходе от нижнего члена ряда к высшему и при переходе от нормального спирта к соответствующему изоспирту. В. Ц.

25041. Исследование поглощения ультразвука в одноатомных спиртах оптическим методом с применением фотоэлемента с усилителем переменного тока. Ноздрев, Стремоусов (Untersuchung der Ultraschallabsorption in einatomigen Alkoholen auf optischem Wege unter Verwendung einer Photozelle mit Wechselstromverstärker. Nosdrew W. F., Stremoussow), Feingerätetechnik, 1955, **4**, № 9, 419—420 (нем.)

См. РЖХим, 1955, 193.

25042. Исследование скорости ультразвука в критической области одноатомных спиртов. Поваляшникова А. С. В сб.: Применение ультраакустики и исслед. вещества. Вып. 2, М., Изд. МОПИ, 1955, 61—74

Исследована скорость ультразвука в крит. области одноатомных спиртов. Экспериментально подтверждена возможность определения с достаточной точностью скорости ультразвука вблизи крит. состояния. Скорость ультразвука для всех спиртов в жидкой фазе и насыщ. парах резко падает с ростом т-ры, достигая резко выраженного минимума в крит. точке и возрастая в перегретых парах. Кривые адиабатич. сжимаемости для жидкой фазы спиртов и их насыщ. и перегретых паров сходятся в крит. точке. Наличие большого числа эксперим. точек позволяет заключить, что разрыва ни в значении скорости ультразвука, ни в значении адиабатич. сжимаемости в крит. точке нет. Показано выполнение правила прямолинейного диаметра в крит. точке. Результаты вычисления теплоемкостей качественно совпадают с зависимостями теплоемкости от т-ры, которые следуют из теории фазовых переходов второго рода, развиваемой В. К. Семенченко (Докл. АН СССР, 1952, **87**, № 3; Ж. физ. химии, 1952, вып. 9), и с эксперим. значениями, полученн. в крит. области расслаивания системы жидкость — жидкость. В. Ц.

25043. Подкритическое течение пленки гелия II. Чандрасекхар, Мендельсон (Sub-critical flow in the helium II film. Chandrasekhar B. S., Mendelssohn K.), Proc. Phys. Soc., 1955, **A68**, № 10, 857—873 (англ.)

Исследовался перенос гелиевой пленки при скоростях, меньших критической, тремя различными методами. 1. Первой серией опытов было установлено течение пленки при нулевой разности уровней в хорошем согласии с предшествующими экспериментами. 2. Исследовался вопрос об образовании из пленки объемной жидкости. Прибор был сконструирован так, что течение пленки могло быть сделано подкритическим или надкритическим. В частях прибора, где скорость течения пленки превышала критическую, гелий собирался в виде капель. 3. Изучался термомеханич. перенос пленки при адиабатич. условиях. Были сняты кривые зависимости скорости течения пленки R от подводимой мощности dQ/dt для различных т-р. На каждой из этих кривых имеются два характерных участка: линейная зависимость R от dQ/dt вначале, которая соответствует движению, свободному от трения, и затем, начиная с определенного значения dQ/dt, полная независимость R от dQ/dt, что указывает на отсутствие термомеханич. течения пленки выше определенного критич. значения R. Построенная из этих значений R_c кривая $f(R_c, T)$ хорошо согласуется с подобной кривой, снятой при изотермич. течении пленки. Была определена величина «теплоты переноса». Приведена кривая зависимости теплоты переноса Q_T от T, которая находится в удов-

летворительном согласии с результатами других авторов. И. Х.

25044. Толщина насыщенной гелиевой пленки ниже и выше λ-точки. Хэм, Джэксон (The thickness of the saturated helium film above and below the λ-point. Ham A. C., Jackson L. C.), Philos. Mag., 1954, **45**, № 369, 1084—1087 (англ.)

Оптическим методом (Burge E. J., Jackson L. C., Proc. Roy. Soc., 1951, **A205**,270) изучены свойства статич. гелиевой пленки на высоте 0,4—1,6 *см* от поверхности жидкости при т-рах выше и ниже λ-точки. Прибор состоит из откачанной трубки, в которой вертикально укреплено зеркало. В трубку конденсируется очищенный гелий, образующий пленку на поверхности зеркала. Прибор градуируется по экспериментально определяемым коэфф. отражения в предположении, что коэфф. отражения поверхности жидкости и пленки одинаковы. Зависимость толщины профиля пленки d от высоты H выражается 2,05° K ф-лой $d = K/H^{1/z}$, где $K = 3{,}15\cdot10^6$ *см*; $z = 2{,}3$. Толщина пленки He II незначительно отличается от толщины пленки He I, однако ниже λ-точки сверхтекучесть приводит к быстрому движению пленки по стенке от поверхности жидкости вверх. Так как разрушенная облучением пленка He II восстанавливается моментально после удаления источника света, тогда как для восстановления пленки He I необходимо 1—2 мин., то толщина пленки He I гораздо слабее зависит от высоты, но в противоположность пленке He II она очень чувствительна к свету. Не установлено, конденсируется ли пленка из паров или поднимается с поверхности жидкости. Выяснено влияние нанесенного на зеркало слоя твердого воздуха на толщину пленки выше и ниже λ-точки. Результаты измерений подтверждают выводы из представления пленки как находящегося в равновесии с ненасыщ. парами адсорбированного слоя, в котором существенную роль играют ван-дер-ваальсовы силы притяжения. Н. В.

25045. О поведении гелия II вблизи теплорассеивающих поверхностей. Андроникашвили Э. Л., Мирская Г. Г., Ж. эксперим. и теор. физики, 1955, 29, № 4, 490—494

Изучено поведение He II вблизи теплоизлучающих твердых поверхностей. Показано, что в этих условиях в тонком слое He II возникает заметное теплосопротивление. Найдена зависимость перепада т-ры от нагрузки. Для случая нагревателя, свободно омываемого He II, эта зависимость линейна только при малых нагрузках. Тепловое сопротивление вблизи теплоизлучающей поверхности заметно уменьшается при повышенных давлениях, с приближением к λ-точке перепад т-ры уменьшается сперва как T^{-3}, а потом, начиная с 1,6° K, как T^{-4}. При т-ре 2,10° K, наблюдался минимум теплосопротивления. Установлено, что вблизи теплоизлучающей поверхности в He II возможно существование перегревов, достигающих 1°. При больших нагрузках, даже при т-рах гелиевой ванны, лежащих значительно ниже λ-точки, возможно возникновение таких перегревов, которые приводят к образованию вокруг нагревателя тонкого слоя He I. Между тем уже в незначительном удалении от поверхности нагревателя обнаружить хоть какой-либо градиент т-ры в He II не удалось. В. Ц.

25046. Плотность тяжелой воды между 95 и 160°. Гросман-Дёрт (Die Dichte von schwerem Wasser zwischen 95° C und 160° C. Grossmann-Doerth U), Z. Naturforsch., 1955, **10a**, № 9-10, 799—800 (нем.)

Пикнометром с точностью до $3\cdot10^{-3}$% измерена плотность D_2O в интервале 95—160° через 5°. В. Ц.

25047. Кривые плавления He^3, He^4, H_2, D_2, Ne, N_2 и O_2 до 3500 *кГ/см²*. Милс, Грилли (Melting curves of He^3, He^4, H_2 D_2, Ne, N_2, and O_2 up to 3500 kg/cm. Mills R. L., Ojrilly E. R.), Phys. Rev., 1955, 99, № 2, 480—486 (англ.)

Сняты кривые плавления указанных в-в ниже 120° K до давл. 3500 *кГ/см²*. Показана выполнимость ур-ния Симона $p = a + bT^c$. Значения постоянных a, b и c соответственно (в скобках указаны интервалы давлений, в которых выполняется ур-ние Симона с приведенными постоянными): He^3 25,16; 20,08201; 1,517083 (76—3500), He^4—17,80; 17,31457; 1,555414 (37—3500), H_2 — 270,52; 2,534870; 1,764739 (0—1920), D_2— 418, 29; 1,812821; 1,855812 (0—1530), Ne—1057,99; 6,289415; 1,599916 (0—3500), N_2—1638,30; 0,976780; 1,791000 (0—3600), O_2 — 2786,83; 2,635754; 1,742594 (0—3600). Отмечены некоторые особенности в поведении O_2. В.Ц.

25048. Параметры столкновений углеводородов C_6— C_9 в газовой фазе: влияние водорода. Камминг, Мак-Лафлин, Уббелоде (Collision parameters of C_6— C_9 hydrocarbons in the vapour phase: The hydrogen effect. Cummings G. A. McD., McLaughlin E., Ubbelohde A. R.), J. Chem. Soc., 1955, Apr., 1141—1144 (англ.)

Измерены коэфф. диффузии D_{12} водорода и азота в парах гекса-1,5-диена (I), 2,3-диметилбута-1,3-диена (II), 2 3-диметилбут-2-ена (III), *н*-гептана (IV) и *н*-нонана (V). Измерения производились при норм. давлении и т-рах 288,1° K для I—III, 303,0° K для IV и 339,8° K для V. Методика опытов описана ранее (РЖХим, 1955, 15900). Результаты (в *см²/сек*, первая цифра относится к H_2, вторая к N_2): **I** 0,298; 0,0772; **II** 0,312; 0,0748; **III** 0,296; 0,0705; **IV** 0,286; 0,0743; **V** 0,284; 0,0737. Из этих данных, а также данных по D_{12} для *н*-гексана, 2,3-диметилгексана, циклогексана, *н*-октана и 2,2,4-триметилпентана, полученных в цитир. работе, вычислены значения сечений столкновений (σ_{12}) молекул углеводородов с молекулами H_2 и N_2 для всех перечисленных в-в при помощи теории, основанной на модели упругих сфер, и теории, основанной на потенциале Леннард-Джонса. Воспользовавшись литературными значениями для сечений столкновений (σ_{11}) молекул H_2 и N_2, авторы подсчитали при помощи эмпирич. ф-лы $\sigma_{12} = (\sigma_{11} + \sigma_{22})\,/\,2$ сечения столкновений (σ_{22}) молекул углеводородов. σ_{22} уменьшаются с ростом гибкости молекул. Значения σ_{22}, вычисленные при помощи потенциала Леннард-Джонса из столкновений с H_2 во всех случаях больше, чем значения σ_{22}, вычисленные из столкновений с N_2, причем эта разность больше для гибких, чем для жестких молекул. Указанные расхождения авторы объясняют тем, что скорость перехода энергий с внешних на внутренние степени свободы заметно больше при столкновениях с H_2, чем при столкновениях с N_2, что должно приводить к уменьшению D_{12} и эффективному увеличению сечения. О. П.

25049. Изотермы сжимаемости кислорода при температурах 0, 25 и 50° и давлениях до 135 *атм*. Михелс, Схамп, Де-Графф (Compressibility isotherms of oxygen at 0°, 25° and 50° C and at pressures up to 135 atmospheres. Michels A., Schamp H. W., De Graaff W.), Physica, 1954, **20**, № 12, 1209—1214 (англ.)

Измерения сжимаемости кислорода проводились на стандартной установке (Michels A. и др., Physica, 1934, **1**, 587; Michels A., Michels C., Proc. Roy. Soc., London, 1935, A153, 201) в стеклянном пьезометре над ртутью, но для передачи давления использовалось не масло, а азот, который сжимался столбом ртути. Диапазон т-р и давлений ограничен окислением поверхности ртути в пьезометре. Результаты измерений представлены в виде ф-лы $pV = A + Bd + Cd^2$, где d — плотность (pV и d в ед. Амага). Значения коэфф. A, — $B\cdot10^3$ и $C\cdot10^6$ соответственно при 0°—1,000972, 0,978530; 2,45622; при 25° 1,092586; 0,792472; 2,53462; при 50° 1,184200;

0,614497; 2,70606. Эти ф-лы дают значения *pV* с отклонением от эксперим. не больше 0,01%. Проведено сравнение с результатами других исследователей. А. Л.

25050. Сжимаемость и отклонения от закона Бойля для газообразной углекислоты при 0° и давлениях 0—1 *атм.* **II. Батуэкас, Гутьеррес-Лоса** (Compresibilidad y desviacion a la ley de Boyle, a 0° C y entre 1 y 0 atm., del gas CO_2. II. Batuecas T., Gutiérrez Losa C.), An. Real soc. española fís y quím., 1954, **B50**, № 11, 845—850 (исп.; резюме франц.)

Приводятся результаты измерений, произведенных с целью уточнить отклонения от закона Бойля для газообразной CO_2. Проведено 8 серий измерений давления *p* (от 1 до $^1/_4$ *атм*) для четырех объемов *v* при комнатной т-ре. CO_2 получался термич. разложением $NaHCO_3$ (для 5 серий измерений) и $ZnCO_3$ (для 3 серий) и подвергался тщательной очистке. При приведении давления к 0° использовано значение коэфф. расширения 0,00372. Величина *pv* оказывается линейной функцией давления: $pv = C(1 - A_0^1 p)$. Среднее значение A_0^1, подсчитанное по способу наименьших квадратов, равно $0{,}00683 \pm 0{,}00004$. С учетом результата предыдущих измерений (предыдущее сообщение, РЖХим, 1954, 23196) $A_0^1 = 0{,}0066_8 \pm 0{,}00004$, наиболее вероятным следует считать $A_0^1 = 0{,}0067_8 \pm 0{,}00005$. Приводятся также результаты более ранних измерений: 0,00676 (1907 г.) и 0,00701 (1923 г.). В. У.

25051. Вязкость фреонов под давлением. Макита (The viscosity of freons under pressure. Makita Tadashi), Rev. Phys. Chem. Japan, 1954, **24**, № 2, 74—80 (англ.)

На вискозиметре с падающим шариком, описанном в предыдущей работе (Kiyama R., Makita T., Rev. Phys. Chem. Japan, 1951, **21**, 63), измерена вязкость трех сжатых газов типа «фреон» (CCl_2F_2, $CHClF_2$, $CHCl_2F$) в интервале 25—200° при давлениях от атмосферного до 19 *кГ/см*². Результаты представлены в виде графиков и таблиц, из которых видно, что термокоэфф. вязкости $(\partial\eta/\partial T)_p$ убывает с повышением давления, будучи положительным для низких давлений. Знак термокоэфф. вязкости меняется вблизи точки конденсации газа. Кинематич. вязкость быстро понижается с повышением давления в области низких давлений и более медленно в области высоких. Сравнение опытов со значениями, рассчитанными на основе теории Чапмена и Коулинга дает расхождение порядка 15%. Результаты при атмосферном давлении хорошо согласуются с ф-лой, предложенной ранее (Reinganum M., Ann. Physik, 1903, **10**, 334), а также (в пределах 5%) с другой ф-лой (Othmer D. F., Josefowitz, 1946, **38**, 111). Рассмотрение литературных данных показало, что кинематич. вязкость, отнесенная к своему значению при нормальном давлении в широком интервале т-р и давлений, не зависит от т-ры и является универсальной функцией давления для простых газов (типа Ar, H_2, N_2, O_2 и т. д.). Для органич. в-в, в том числе и для исследуемых фреонов, отклонения от этой закономерности существенны, но может быть указана область т-р и давлений, при которых отклонения не превышают 10%. Н. В.

25052 Д. Исследование термических свойств и метод составления уравнения состояния реальных газов. Казавчинский Я. З. Автореф. дисс. докт. техн. н., Моск. энерг. ин-т, Одесса, 1955.

25053 Д. Самодиффузия CO_2 при высоких давлениях. К вопросу об аддитивности межмолекулярных сил. Фогель (Selbstdiffusion des CO_2 bei hohem Druck. Zur Frage der Additivität der zwischenmolekularen Kräfte. Vogel Wolrad. Diss. Phil. F., Marburg, 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, **B**, № 11, 811 (нем.)

См. также: Термодинамика 25064, 25065, 25069, 25070, 25080. Межмол. взаимодействие 24858—24867, 24871—24877. Др. вопр. 24732, 24733, 24783—24786

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ХИМИИ ИЗОТОПОВ

25054. Метод концентрирования смесей He^3-He^4. Аткинс, Лавджой (A method of concentrating $He^3 - He^4$ mixtures. Atkins K. K., Lovejoy D. R.), Canad. J. Phys., 1954, **32**, № 11, 702—707 (англ.)

Продолжены работы по обогащению гелия He^3 методом фильтрования через микрощель в условиях сверхтекучести He^4 (РЖХим, 1955, 51426). 100—200 *см*³ полученного в качестве побочного продукта в ядерном реакторе гелия, обогащенного He^3 до 4—2 ат.%, вводились в ранее описанную установку с микрощелями. Для обеспечения непрерывности фильтрования необходимо было обеспечить быстрое удаление отфильтрованной жидкости из внешнего пространства микрощелей; это достигалось перегонкой гелия в сосуд, помещенный в криостат с т-рой 1,1° К. Фильтрование проводилось в течение 1 часа при т-ре 1,3° К. За ходом обогащения следили по давлению пара над непрофильтрованной жидкостью. К концу фильтрования жидкий не прошедший через микрощели гелий содержал 24 ат.% He^3, а пар над ним 95 ат.% He^3. Часовая производительность установки 2 *см*³ гелия с 95 ат.% He^3. Выход He^3 50%. Б. К.

25055. Метод измерения активности радиокриптона. Рейнолдс (Techniques for counting radiokrypton. Reynolds M. B.), Nucleonics, 1955, **13**, № 5, 54, 56 (англ.)

Описан метод определения активности (А) Kr^{85}, применимый также к другим радиоактивным газам. Для относительных измерений А применяется тонкостенный (30 *мг/см*²) цилиндрич. счетчик с концентрич. стеклянной рубашкой, в которую вводится анализируемый газ. Суммарная эффективность счета 5—20%. Миним. конц-ия радиокриптона, доступная измерению, составляет $\sim 10^{-10}$ *см*³ на 1 *см*³ пробы. Для подавления адсорбции на стенках при малых конц-иях Kr^{85} и для снижения слишком высокой уд. А образцов применяется разбавление проб стабильным криптоном. Для определения абс. А проба газа, разбавленная Ar с гасящей добавкой (пары органич. в-в), вводится внутрь счетчика, описанного ранее типа (Mann W. B., Parkinson G. B., Rev. Scient Instrum., 1949, **20**, 41). Надежные данные по абс. А получаются, если уд. А не превышает нескольких сотен распадов на 1 *сек см*³. В. Л.

25056. Определение изотопного состава путем инфракрасного анализа газов. Клёйвер (The determination of isotope ratios by infrared gas analysis. Kluyver J. C.), Recueil trav. chim., 1955, **74**, № 5, 322—325 (англ.)

См. РЖХим, 1954, 21368; 1955, 28436. А. Г.

25057. Радиографическое и радиометрическое исследование поверхности легких сплавов. Браун (Zur radiographischen und radiometrischen Oberflächen-Analyse von Leichtmetall-Legierungen. Braun Wolfgang), Z. angew. Phys., 1955, **7**, № 9, 427—433 (нем.)

Рассматривается методика авторадиографирования сплавов Al-Cu с целью выявления структуры и колич. определения Cu. Описаны способы активирования образцов и получения радиоавтографов. Обсуждаются

пути повышения разрешающей способности при авторадиографировании легких сплавов. А. Г.

25058. Чувствительность к β-излучению съемной эмульсии для авторадиографии. Кормак (The beta-ray sensitivity of autoradiographic stripping film. Cormack D. V.), Brit. J. Radiol., 1955, **28**, № 332, 450—452 (англ.)

Измерена чувствительность (Ч) съемной эмульсии Кодак NT2a (плотность: 10—20 зерен на 100 μ^2) к β-излучению P^{32}, J^{131} и Fe^{59} (Ч измерялась числом проявленных зерен, приходящихся на каждую β-частицу). Образцы изготовлялись путем пропитки желатинового слоя (толщина 12 μ), нанесенного на предметное стекло, р-ром, содержащим соответствующий изотоп. Пропитанные пленки покрывались тонким слоем желатины для уменьшения потерь активности при последующей обработке. Равномерность распределения активности контролировалась методом контактной авторадиографии. Число β-частиц, испускаемых образцом, определялось торцевым счетчиком. Радиоавтографы получались нанесением на образцы съемной эмульсии (Doniach L., Pelc S. R., Brit. J. Radiol., 1950, **23**, 184). Образцы экспонировались в течение 2—8 суток при 2—4°. Ч фотоэмульсии к β-излучению P^{32}, J^{131} и Fe^{59} равна соответственно 0,78 ± 0,10; 1,8 ± 0,2 и 1,6 ± 0,3. А. Г.

25059. О применении радиоактивных изотопов в научных исследованиях и промышленности. Вильгельми (O pewnych zastosowaniach izotopów promieniotwórczych w badaniach naukowych i przemyśle. Wilhelmi Zdzisław), Postępy fiz., 1955, **6**, № 5, 538—555 (польск).

Обзор. Библ. 27 назв. В. Ш.

25060. Некоторые аспекты применения радиоактивных изотопов. Часть. I. Мюксар (Qualche aspetto dell'utilizzazione degli elementi radioattivi. Parte prima. Muxart Roland), Chimica, 1955, **31**, № 9, 332—339 (итал.)

См. РЖХим, 1955, 48439.

25061. Химические исследования. Тейлор (Chemical research. Taylor E. H.), U. S. Atomic Energy Comm. Repts, 1954, AECU-2900, 114—119 (англ.)

Рассматривается вопрос о целесообразности постройки университетского атомного реактора для хим. исследований. Для большинства радиационно-химических работ достаточно иметь источник с Co^{60}, дающий достаточную мощность дозы. Недостатком излучения реактора является его неоднородность (γ-лучи, дающие малую плотность ионизации, и нейтроны, выбивающие из водородсодержащих материалов протоны, обладающие высокой плотностью ионизации), а также возникновение радиоактивности в контейнерах и в самих облучаемых образцах. Отмечается, что очень высокую и равномерную плотность ионизации можно получить в р-рах, содержащих B^{10} и Li^6, облучая их медленными нейтронами реактора (образование тяжелых заряженных частиц). При исследованиях в области ядерной химии и для получения меченых атомов близко расположенный реактор необходим только в тех случаях, когда периоды полураспада изотопов меньше двух дней. Для химии горячих атомов мощный поток нейтронов от реактора является наилучшим источником, однако можно работать и с другими источниками, а также с радиоизотопами, имеющими радиоактивные дочерние продукты. Нейтронный активационный анализ может выполняться по заказу в других лабораториях. Автор приходит к выводу о нецелесообразности постройки университетского реактора для хим. исследований. Приведены таблицы: 1) мощность дозы в *рентген/мин.* и в *кал/г* H_2O *мин.*, создаваемые различными источниками излучения; 2) пробег в воде и плотность ионизации для α-частиц, протонов, электронов и γ-лучей с различными энергиями; 3) перечень элементов, не обладающих долгоживущими изотопами, получаемыми по р-ции (n, γ), и 4) перечень элементов, определяемых методом активационного анализа с указанием чувствительности. В. Л.

25062. Применение нейтронов для дистанционного определения уровня жидкостей. Барнарт, Сан (Using neutrons for remote liquid-level gaging. Barnartt S., Sun K. H.), Nucleonics, 1955, **13**, № 5, 47—49 (англ.)

Для определения уровня жидкостей, содержащих водород или другие легкие элементы, в резервуарах, использовались источники (И) быстрых нейтронов (PO + Be, $8 \cdot 10^5$ нейтронов/сек) в Ni-трубке (длина 2,5 *см*, диам. 0,6 *см*) и детектор (Д) медленных нейтронов (счетчик, содержащий $B^{10}F_3$, или сцинтилляционный счетчик). Исследовались условия такого расположения И и Д нейтронов, при котором на кривой зависимости скорости счета от положения Д наблюдался резкий излом в точке, соответствующей уровню жидкости в резервуаре. Наилучшие результаты получались в следующих случаях: 1) И движется под Д на расстоянии ⩾6 *см*; 2) И движется над Д на расстоянии ⩽2 *см*; 3) И неподвижен, расположен на 15 *см* ниже уровня жидкости внутри или вне резервуара. Точность метода 1,5—2,0 *мм*. Основное преимущество метода — возможность применения более легкой радиоактивной защиты, чем при использовании γ-лучей. Безопасное расстояние для примененного И 56 *см*. Б. К.

25063 К. О методах изотопного анализа тяжелой воды. Владимирский К. В., Кац М. Я., Стасевич Б. М. (Докл., представл. СССР на Междунар. конференцию по мирному использов. атомной энергии). М., 1955, 16 стр., илл., беспл.

См. также: Получение 24768. Радиоактивн. св-ва 24745, 24747, 24748, 24750, 24751, 24756, 24757 24759, 24760, 24766. Введение в молекулу 25752, 25753. Изотопные эффекты 24739, 24791, 24852, 25143, 25535. Изотопный обмен 25141, 25142, 25150, 25162, 25182, 25183, 25196. Измерение активности 25511, 26060. Применения: в исслед. кинетики и механизма р-ций 25139, 25161, 25322, 25327, 25410, 25517, 25897, 27072, 27075; 2868Мет; физич. процессах 24919, 24922, 25053, 25089, 25250, 25251, 25913, 25914, 25916; 1944Мет, 2476Мет, 2493Мет, 2846Мет, 3473Мет. 3474Мет, 3479Мет, 3488—3491Мет; в пром-сти 26212, 26226, 26450, 26532, 26533; 1861Мет, 1952Мет, 1980Мет, 2495Мет, 2670Мет, 2731—2733Мет, 2754Мет, 2763—2765Мет, 2758Мет, 2799Мет, 2851Мет, 3482Мет, 3484Мет, 3499Мет, 3512Мет, 3767Мет, 3768Мет, 3769Мет, 9336Мет; в биохимии 8402Бх, 8403Бх, 8415Бх, 8473Бх, 8515Бх, 8562Бх, 8590Бх, 8624Бх, 8626Бх, 8627Бх, 8652Бх, 8676Бх, 8685Бх, 8690Бх, 8798Бх, 8799Бх, 8826Бх, 8844Бх, 8849Бх, 8873Бх, 8895Бх, 8908—8910Бх, 8914Бх, 8916Бх, 8917Бх, 8933Бх, 8955Бх, 8956Бх, 8961Бх, 8963Бх, 8965Бх, 8969Бх, 8991Бх, 8994Бх, 9000Бх, 9008Бх, 9023Бх, 9281—9283Бх, 9293Бх; в аналитич. химии 25365, 25372, 25969, 26000. Изотопы в геохимии 25424, 25426—25440, 25464, 25477, 25478, 25495. Др. вопр. 24740, 24764, 24779, 25046, 25105, 25106, 25224, 25362.

ТЕРМОДИНАМИКА. ТЕРМОХИМИЯ. РАВНОВЕСИЯ. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

25064. Неравновесная термодинамика с конечной скоростью реакции и жидкий гелий II. Сривастава, Растоги, Верма (Non-equilibrium thermodynamics with finite reaction velocity and liquid helium II. Srivastava B. N., Rastogi R. P., Verma A. S.), Physica, 1954, **20**, № 12, 1271—1277 (англ.)

Развивается теория неравновесных процессов Онзагера для случая жидкости, состоящей из двух изоме-

ров; при этом скорость перехода одного изомера в другой при нагревании считается конечной величиной. Обобщены результаты, полученные ранее (De Groot S. R. и др. Physica, 1950, **16**, 691—708) с учетом зависимости скорости перехода одного изомера в другой от т-ры. Выведены общие ф-лы для разбираемого типа р-ций. Полученные результаты применяются к жидкому He II. При этом сверхтекучая и нормальная части He II рассматриваются как разные фазы. Рассмотрен вопрос о скорости перехода сверхтекучей части (фазы) He II в нормальную его часть (фазу) при нагрев. В. Ж.

25065. Измерения термодиффузии в смесях H_2 — He с помощью ультразвука. Иттербек, Нихаул (Measurements of thermal diffusion in H_2 — He mixtures by using ultrasonics. Itterbeek A. van, Nihoul J.), Acustica, 1955, **5**, № 2, 142—145 (англ.; рез. франц., нем.)

На основании измерения скоростей ультразвука с помощью ультразвукового интерферометра определено изменение конц-ии $\Delta\gamma = k_T \ln (T_1/T_2)$ (T_1 и T_2 — соответственно т-ры холодной и теплой части сосуда, $k_T = \alpha\gamma_1\gamma_2$, γ_1 и γ_2 — конц-ии компонентов смеси и α — коэфф.), вызванное термодиффузией в смесях H_2 — He. $\Delta\gamma$ — линейная функция $\ln (T_1/T_2)$ при $\alpha = 0{,}149$. Результаты хорошо согласуются с теоретич. ф-лой (Clark Jones R., Furry W. H., Rev. mod. phys., 1946, **18**, 151). Б. К.

25066. Уравнение состояния и термическая зависимость упругих коэффициентов кристаллического аргона. Хенкел (Equation of state and the thermal dependence of the elastic coefficients of crystalline argon. Henkel John H.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 4, 681—687 (англ.)

Предполагается, что 1) каждый атом решетки движется в потенциальном поле других атомов, считающихся неподвижными, 2) граничные (поверхностные) эффекты пренебрежимы, 3) силы между атомами центральны, 4) потенциал взаимодействия имеет вид $A/r^{10} - B/r^6$, где A и B — константы. На основе ур-ния Шредингера и метода возмущений развита теория ангармонич. колебаний, применимая к сравнительно высоким т-рам. Получена функция состояния для каждого атома, откуда выведены ур-ние состояния и выражения для упругих коэфф. и теплоемкости (уточненный закон Эйнштейна). Используя значения теплоты возгонки $U_0 = 1{,}412 \cdot 10^{-13}$ *эрг* на 1 атом $= 2032$ *кал/моль* при $T = 0°$ K и $p = 0$ и постоянной решетки кристаллич. аргона $a_0 = 5{,}399 \cdot 10^{-8}$ *см*, автор получает $A = 2{,}194 \cdot 10^{-88}$ *эрг·см*^{10}, $B = 1{,}538 \cdot 10^{-58}$ *эрг·см*^{6}, что близко к значениям, полученным из вириальных коэфф. (Buckingham R. A., Proc. Roy. Soc., 1938, **A168**, 264). Найденные значения A и B использованы для табулирования ур-ния состояния (значения p при разных T и a), теплоемкостей c_v и c_p и упругих коэфф. (при разных — от 10 до 60° K — т-рах и $p =$ const; при вычислении последних учитывалось тепловое расширение). Результаты сравнены с опытными данными; отклонение составляет $\sim 3\%$ при низких (15—30° K) и $\sim 1\%$ при более высоких (до 60° K) т-рах. Из вычисленных значений упругих коэфф. не видно, чтобы какой-нибудь из них исчезал вблизи 84° K, что согласно Борну (Born M., J. Chem. Phys., 1939, **7**, 591) необходимо для точки плавления. Равенство Коши $C_{44} = C_{12}$ не выполняется ($C_{44} \approx 2C_{12}$), что указывает на весьма значит. вклад теплового движения в величины упругих коэфф. В. У.

25067. О соотношении между энтропией и теплоемкостью в соответственных состояниях. Стрелков И. И., Тр. Харьковск. политехн. ин-та, 1954, **4**, 31—44

Дан историч. обзор развития учения о соответственных состояниях (СС) и его применения к некоторым свойствам жидких и твердых тел. С помощью анализа размерностей показано, что в СС отношение энтропии к теплоемкости для всех тел есть величина, зависящая от приведенных т-ры и давления. Исходя из соотношений, полученных ранее (Byk A., Ann. Physik, 1921, **66**, 157; 1922, **69**, 161) при рассмотрении теоремы о механич. подобии, и учения о СС с точки зрения квантовой механики, автор устанавливает, что классич. трактовка учения о СС применима тем лучше, чем больше мол. вес и мольный объем соединения и чем выше его крит. т-ра. В. Г.

25068. Парциальные и кажущиеся мольные объемы как расчетные величины. Виттенбергер (Partielles und scheinbares Molvolumen als Rechengrößen. Wittenberger Walter), Chemiker-Ztg, 1953, **77**, № 23, 786—788 (нем.)

Указывается, что парц. мольные объемы компонентов смеси являются легко определяемыми величинами. Приведены примеры простых расчетов. О. Г.

25069. Новая диаграмма состояния двуокиси углерода вплоть до 12 000 *ат*. Крамер (Neue Zustandsdiagramme von Kohlendioxyd bis zu 12 000 at. Cramer F.), Chem.-Ingr-Techn., 1955, **27**, № 8/9, 484—497 (нем.; рез. англ., франц.)

Сопоставлены результаты исследований ряда авторов по фазовым равновесиям и термодинамич. свойствам CO_2. На основании этих данных построены диаграммы S—t (для областей от —100 до 200° до 12 000 *ат* и от 200 до 1000° до 220 *ат*) и p—H (от —50 до 150° и до 3000 *ат*. В. У.

25070. Свободная энергия и энтропия диссоциации хлорида метиламмония от 276 до 313° K. Барьер, препятствующий внутреннему вращению. Астон, Гиттлер (The free energy and entropy of dissociation of methylammonium chloride from 276 to 313° K. The barrier hindering internal rotation. Aston J. G., Gittler F. L.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 12, 3175—3177 (англ.)

Для определения энтропии метиламина (I) применен описанный ранее метод (РЖХим, 1955, 45454). Измерена э. д. с. цепи H_2 (газ), CH_3NH_2 (газ), CH_3NH_3Cl (тв.), AgCl (тв.), Ag (тв.) в абс. этиловом спирте. H_2 (газ), полученный электролизом (менее 0,02 мол. % примесей) и пропущенный через конц. р-р H_2SO_4 (**II**), активированный глинозем и р-р **I**, насыщенный CH_3NH_2Cl (**III**), поступал в ячейку через пористый стеклянный диск. Элемент термостатировался с точностью до 0,005°; э. д. с. измерялась с точностью до $2 \cdot 10^{-4}$ *в*. Выходящий из ячейки H_2 пропускался через поглотитель с 0,2 н. р-ром **II** и через 2 поглотителя с тонкоизмельченным глиноземом. Между поглотителями и цепью помещался дифференциальный манометр, который вместе с ртутным барометром измерял давление H_2 на электроде с точностью до 0,1 *мм* рт. ст. После взвешивания всех поглотителей **II** оттитровывался щелочью и определялось кол-во **I** с точностью 0,1%. Объем пропущенного H_2 измерялся с точностью до 0,5%. Таким образом устанавливались парц. давления H_2 (p_{H_2}) и **I** ($p_{CH_3NH_2}$). Значения э. д. с. цепи от 0 до 40° C вместе со значениями p_{H_2} использованы для расчета p_{HCl} по ф-ле $E^0 - E = RTZ^{-1} \ln (p_{HCl}/p_{H_2})$, причем E^0 — величина стандартного потенциала электрода H_2 (газ), HCl (газ), AgCl (тв.), Ag (тв.) определена авторами ранее (РЖХим, 1956, 25254). Из эксперим. значений p_{HCl} и $p_{CH_3NH_2}$ рассчитаны в интервале 0—40° C константа равновесия и стандартная свободная энергия Z р-ции: CH_3NH_2Cl (тв.) $= CH_3NH_2$ (газ) $+$ HCl (газ) (1). $\Delta Z = -4{,}3880252 \cdot 10^{-4} - 7{,}1602640 \cdot 10T + 3{,}3678870 \cdot 10^{-3}T^2$. Комбинацией значения ΔZ^0 при 298,16° K ($22\,831 \pm 12$ *кал*) с известной величиной ΔH^0 (Aston J. G., Ziemer C.,

J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 1405), для р-ции (1) получено $\Delta S^0 = 69{,}71 \pm 0{,}18$ энтр. ед. Для I $S^0 = 58{,}22 \pm \pm 0{,}18$ энтр. ед. сравнивается авторами со значениями, полученными из спектроскопич. (Aston J. G. Doty Paul M., J. Chem. Phys., 1940, 8, 743) и калориметрич. данных (Aston J. G., и др., J. Amer. Chem. Soc., 1937, 59, 1744). Высота барьера, препятствующего внутреннему вращению, равна 1900 ± 400 *кал/моль*, что согласуется со спектроскопич. значением (1520 *кал/моль*), но несовместимо с величиной, полученной из калориметрич. измерений. Подтверждена упорядоченность III ($S^0 = 0$) при 0° К. Ю. Т.

25071. Теплоемкости при низких температурах и энтропии при 298,16° К некоторых титанатов алюминия, кальция, лития и цинка. Кинг (Low-temperature heat capacities and entropies at 298. 16° K of some titanates of aluminum, calcium, lithium and zinc. King E. G.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 8, 2150—2152 (англ.)

В интервале 51—298° К в ранее описанном аппарате (Kelley K. K. и др.. U. S. Bur. Mines Tech. Paper, 1946, 686) измерены теплоемкости Al_2TiO_5 (I), $Ca_3Ti_2O_7$ (II), Li_2TiO_3 (III) и «цинк-титановой шпинели» Zn_2TiO_4 (IV). Экстраполяция зависимости c_p от T до 0° К произведена по эмпирич. ур-ниям: I $D(276/T)+4E(477/T)+ + 3E(1049/T)$ (1,8%); II $D(158/T)+5E(300/T)+ + 5E(652/T)+E(781/T)$ (0,5%); III $D(299/T)+ + 3E(495/T)+E(676/T)+E(1023/T)$ (0,9%); IV $D(190/T)+ + 2E(284/T)+2E(584/T)+2E(754/T)$ (0,6%). Стандартные энтропии S^0_{298} равны (энтр. ед.): I $26{,}2 \pm 0{,}2$; II $56{,}1 \pm 0{,}4$; III $21{,}9 \pm 0{,}1$; IV $32{,}8 \pm 0{,}2$. Указано, что для IV в связи с наличием нулевой энтропии величина S^0_{298} должна быть увеличена; ее значение лежит в пределах 33,6—35,6 энтр. ед. М. К.

25072. Аномалия в низкотемпературной атомной теплоемкости серебра. Кесом, Перлман (Anomaly in the low-temperature atomic heat of silver. Keeson P. H., Pearlman N.), Phys, Rev., 1955, **98**, № 2, 548 (англ.)

Пересчет ранее опубликованных данных по теплоемкости c_{Ag} (Keesom P. H., Pearlman N., Phys. Rev., 1952, 88, 140) со шкалы 1948 на шкалу 1955 (РЖХим, 1955, 1810; 1956, 12322) приводит к устранению аномалии в c_{Ag}. Теплоемкость ниже 4° К описывается ур-нием $c = 0{,}66\,T + 0{,}170\,T^3$ *мдж/моль* и отвечает $\theta_D = 225°$ К. М. К.

25073. Теплоемкость свинца от 0 до 900° и теплота плавления. Дуглас, Девер (Heat content of lead from 0 to 900°, and the heat of fusion. Douglas Thomas B., Dever James L.), J. Amer, Chem. Soc., 1954, **76**, № 19, 4824—4826 (англ.)

Описанным ранее методом (Ginnings D. C. Douglas T. B., Ball A. F., J. Res. Natl. Bur. Standards, 1950, **45**, 23) определена энтальпия свинца (99,9%) для 10 т-р от 0 до 900°. (в абс. *дж/г*) H_t(тв.) — H_0 (тв.) $= 0{,}12694t + + 2{,}349\cdot10^{-5}t^2$ (0—327,4°); H_t(жидк.) — H_0(тв.) $= 17{,}76 + + 0{,}152721\,t - 7{,}466\cdot10^{-6}t^2$ (327,4—895°), дифференцирование которых дает ур-ния теплоемкости (в абс. *дж/г град*); C_p (тв.) $= 0{,}12649 + 4{,}70\cdot10^{-5}\,t$; C_p (жидк.) $= = 0{,}15272 - 1{,}493\cdot10^{-5}\,t$. В указанном интервале т-р рассчитаны теплоемкость, энтропия, энтальпия, свободная энергия свинца для 28 т-р. Теплота плавления составляет 23,03 абс. *дж/г* при т. пл. 327,4° (Kelley K. K., U. S. Bur. Mines Bulletin, **476**, U. S. Govt. Printing Office, Washington, D. C. 1949, 92). Полученные данные сопоставлены с результатами других авторов. Отмечено, что выше точки плавления теплоемкость свинца понижается на 0,01% на градус. И. С.

25074. Исследование структурных изменений в железо-никель-алюминиевых сплавах методом истинной теплоемкости. Трошкина В. А., Хомяков К. Г., Ж. общ. химии, 1954, **24**, № 5, 780—790

Кратко описана методика определения истинной теплоемкости сплавов системы железо — никель — алюминий до 700° с точностью 1—1,5%, подобная опубликованной ранее (Moser H., Phys. Z., 1936, **37**, 737). Изучены сплавы (в ат%) 1) 54,8 Fe + 23,3 Ni + 21,9 Al; 2) 55,7 Fe + 21,0 Ni + 23,3 Al; 3) 35,0 Fe + 25,4 Ni + 39,6 Al на литых, закаленных и отожженных образцах. Для оценки магнитного состояния образцов баллистич. методом измерялась коэрцитивная сила. Найдено три экзотермич. превращения в области т-р 300—450, 450—550, 580—650° для всех трех образцов. Установлено, что превращение 580—650° связано с процессами магнитного твердения образцов. Показано, что образец 3 не отвечает однофазному состоянию β', отмеченному на диаграмме состояния системы Fe — Ni — Al (Bradley A. I., Taylor A., Proc. Roy. Soc., 1938, **A166**, 353), а также, как образцы 1 и 2, относится к двухфазному состоянию β + β'. Таким образом, граница области β + β' нуждается в дальнейшем уточнении. Принципиальных отличий в энергетич. состояниях высококоэрцитивных образцов, полученных при различной термич. обработке, не обнаружено. И. С.

25075. Диаграмма энтальпия — концентрация для системы $FeSO_4 - H_2O$. Коб, Кауч, (Enthalpy-concentration diagram for system ferrous sulfate-water. Kobe Kenneth A., Couch Earl J.), Industr. and Engng Chem., 1954, **46**, № 2, 377—381 (англ.)

Измерена теплоемкость c_p водн. р-ра $FeSO_4$ различных конц-ий в интервале т-р от —1,3 до +100,7°. Описан калориметр; точность полученных значений $c_p \sim 2\%$. Используя литературные данные для энтальпий воды и гидратов $FeSO_4$, а также определенные величины c_p р-ров, авторы построили диаграмму состав — энтальпия исследованной системы. Н. П.

25076. Математическое обсуждение применения закона Гесса. Петё, Шаи (Mathematische Diskussion der Anwendung des Hess'schen Satzes. Petheö A., Schay G.), Acta chim. Acad. sci. hung., 1954, **4**, № 1, 21—35 (нем.; рез. русс., англ.)

Рассмотрен вопрос о критерии однозначной разрешимости любой системы термохим. ур-ний. Вычисление неизвестного теплового эффекта по закону Гесса представляет собой частный случай подобной задачи. На основе общих свойств линейных ур-ний сформулированы необходимые и достаточные условия для однозначной разрешимости системы термохим. ур-ний в отношении неизвестного теплового эффекта: ранг матрицы, составленной из стехиометрических коэфф. при хим. соединениях в отдельных ур-ниях системы (взятых для исходных и конечных в-в с разными знаками), должен быть равен рангу матрицы, составленной при условии, что коэфф. ур-ния р-ции с неизвестным тепловым эффектом не принимаются во внимание. В случае однозначной разрешимости всегда можно пользоваться обычным способом решения, при котором суммирование отдельных ур-ний системы, умноженных на соответствующие коэфф., дает в результате ур-ние р-ции с вычисляемым тепловым эффектом. На основании сформулированного критерия однозначной разрешимости системы термохим. ур-ний указан простой способ вычисления упомянутых коэфф. путем решения соответствующих детерминантов, удобный для случаев сложных систем ур-ний. Приведены примеры применения предложенных правил. В. К.

25077. Тепловые эффекты реакций солевого обмена с участием трех одновалентных и одного двухвалентного ионов. Воскресенская Н. К., Изв.

Сектора физ.-хим. анализа ИОНХ АН СССР, 1955, **26**, 99—110

На основе выражения для энергий решетки типичных ионных солей выведено ур-ние для теплового эффекта р-ции $2AX + BY_2 = 2AY + BX_2: -\Delta H = 512\{(y-x)[xy+(3a^2-2b^2)+(3a-2b)(y+x)]\}/(a+x)\times\times(b+x)(a+y)(b+y)$, где строчные буквы означают радиусы ионов, обозначенных в ур-нии р-ции соответствующими прописными буквами. Анализ ур-ния показал: при $y > x$ и $a < b$ экзотермич. р-ция направлена в сторону соединения ионов с наиболее близкими радиусами и обобщенными моментами; при $y > x$, $a < b$ и $3a^2 \geqslant 2b^2$ — в сторону соединения ионов с наиболее различающимися радиусами, но с наиболее близкими обобщенными моментами; так же направляются р-ции при $y > x$, $a < b$ и $3a^2 < 2b^2$, но $3a \geqslant 2b$, если анионы достаточно велики (практически р-ции со всеми известными анионами); если $y > x$ и $3a < 2b$, то направление р-ций зависит от значений радиусов анионов и разности значений радиусов катионов. Аналогичные условия выведены для р-ций $2AX + B_2Y = 2AY + B_2X$. Выводы подтверждены расчетами тепловых эффектов р-ций между галогенидами щел. и щел.-зем. металлов и р-ций с участием сульфатов и хроматов; несколько исключений найдено для р-ций с участием солей лития. Р-ции с участием нитратов и карбонатов, как правило, не подчиняются вышеприведенным положениям. Н. В.

25078. Теплота сгорания церия. Хьюбер, Холли (The heat of combustion of cerium. Huber Elmer J., Holley Charles E., Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1953, **75**, № 22, 5645—5647 (англ.)

В калориметре, описанном ранее (Holley C. E., Jr, Huber E. J, Jr, J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 5577), определена теплота сгорания Ce (99,57%) до CeO_2 при 25° и давлении кислорода 25 *атм*. Теплота сгорания чистого металла 7749±10 *дж/г*; теплота образования CeO_2 при 25° $\Delta H_{25} = 1088{,}6 \pm 1{,}4$ *кдж/моль*. Полученные величины превышают литературные данные на 7—12% (Muthmann W., Weiss L, Ann., 1904, **331**, 1; Hirsch H., Trans. Electrochem. Soc., 1911, **20**, 57; Moose J. Parr S., J. Amer. Chem. Soc., 1924, **46**, 2656), что, по мнению авторов, обусловлено загрязнениями образцов церия, примененных в указанных исследованиях. И. С.

25079. Термодинамические свойства щелочных металлов. Эванс, Джейкобсон, Мансон, Уагман (Thermodynamic properties of the alkali metals. Evans William H., Jacobson Rosemary, Munson Thomas R. A., Wagman Donald D.), J. Res. Nat. Bur. Standards, 1955, **55**, № 2, 83—96 (англ.)

На основании анализа литературных данных по термодинамич. свойствам Li, Na, K, Pb и Cs табулированы для них избранные значения $(Z^0 - H_0^0)/T$, $(H^0 - H_0^0)/T$, S^0, $H^0 - H_0^0$, c_p^0, стандартных теплот образования, изобарных потенциалов образования и логарифмов констант равновесия образования от 0°K до высоких т-р. Охвачены свойства твердых, жидких и газообразных одно- и двухатомных Li, Na и K и газообразных одно- и двухатомных Pb и Cs. Библ. 98 назв. М. К.

25080. Теплоты смешения жидкостей. Каннинг, Чизман (Heats of mixing of liquids. Canning Joyce, Cheesman G. H.), J. Chem. Soc., 1955, Apr., 1230—1233 (англ.)

Ранее описанным методом (Cheesman, Whitaker, Proc. Roy. Soc., 1952, **A212**, 406) определены при т-ре 24,33° теплоты смешения следующих жидкостей: бензол—толуол (I), бензол — бромбензол (II), хлорбензол — бромбензол (III), бензол — хлорбензол (IV), толуол — бромбензол (V) и толуол — хлорбензол (IV). При смешивании жидкостей, сильно различающихся по плотности, скорость вращения мешалки была удвоена, что потребовало введения поправки, составляющей для смесей II, III и V соответственно 15,10 и 2% от измеряемого теплового эффекта. Изменения энтальпии при образовании бинарных смесей различного мольного состава представлены графически и в таблицах. Значения «обменной энергии» U составляют соответственно, в *дж/моль*: **I** 268, **II** 114; **III** 82; **IV** — 28; **V** —316 и **VI** —428. Отклонения эксперим. значений ΔH от рассчитанных по ф-ле $\Delta H = x(1-x)\cdot U$ не превышают 10 *дж/моль* при предполагаемой точности ф-лы ±5 *дж/моль*. В. К.

25081. Теплоты разбавления водных растворов янтарной кислоты при больших разбавлениях. Бауман (Verdünnungswärmen wäßriger Bernsteinsäure-Lösungen in großer Verdünnung. Baumann Robert), Z. Elektrochem., 1954, **58**, № 9, 801—804 (нем.)

Измерения теплот разбавления неэлектролитов в водн. и неводн. р-рах (РЖХим, 1955, 42561) показали, что при больших разбавлениях имеется прямая пропорциональность между теплотой разбавления и конц-ией. С целью установления зависимости между теми же величинами у слабых электролитов в дифференциальном калориметре определялись теплоты разбавления янтарной к-ты в интервале конц-ий 0,4—0,0003 *M* при 25 и 12,5°. На основании данных о зависимости от т-ры констант диссоциации янтарной к-ты и о зависимости степени диссоциации от т-ры и конц-ии р-ра рассчитана для 25 и 12,5° и представлена графически зависимость от конц-ий части теплоты разбавления 0,4 *M* р-ра янтарной к-ты, обусловленная только увеличением диссоциации при разбавлении. В области 0,1—0,0004 *M* теплота разбавления целиком обусловлена эффектом диссоциации. В области конц-ий выше 0,1 моля эксперим. теплота разбавления превышает тепловой эффект, отвечающий росту степени диссоциации. Разность эксперим. теплоты разбавления и теплоты диссоциации отвечает теплоте разбавления недиссоциированного электролита и изменяется линейно с конц-ией. Автор указывает, что ранее учитывалось влияние диссоциации на теплоту разбавления р-ов сильных электролитов (РЖХим, 1955, 11342) и полиэлектролитов (РЖХим, 1955, 31406). Т. Р.

25082. Изучение теплоты нейтрализации при высоких концентрациях кислот и оснований. II. Едкий натр—бромистоводородная кислота. Бирман, Уибер (Heat of neutralization studies at high acid-base concentration. II. Sodium hydroxide-hydrobromic acid. Biermann Wendell J., Weber Neill), J. Amer. Chem. Soc., 1954. **76**, № 17, 4289—4291 (англ.)

С помощью усовершенствования прибора, описанного ранее (Сообщение I, Bender P., Biermann W. J., J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 322), определены теплоты нейтр-ции р-ров NaOH (моляльность р-ров от 3 до 16) и HBr при 25°; точность определений 0,1%. Рассчитаны относительные энтальпии р-ров HBr в указанной области конц-ий. И. С.

25083. Теплоты взаимодействия дихлоридов самария и иттербия с соляной кислотой. Микрокалориметр. Маклан, Стаблфилд, Эйринг (The heats of reaction of the dichlorides of samarium and ytterbium with hydrochloric acid. A microcalorimeter. Machlan G. R., Stubblefield C. T., Eyring L.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 11, 2975—2978 (англ.)

Для определения теплоты образования $SmCl_2$ (I) и $YbCl_2$ (II) была использована р-ция $M^{2+} + H^+ \rightarrow M^{3+} + {}^1/_2 H_2$. Ввиду того, что подобная р-ция для $EuCl_2$ осложняется окислением водорода в присутствии

кислорода в воду и этот процесс невоспроизводим, исследование ограничилось определением теплоты р-ции **I** и **II** с 6 *M* HCl, насыщ. водородом. Для определения теплоты р-ции сконструирован микрокалориметр. Р-ция проводилась в Та-сосуде с толщиной стенок 0,025—0,038 *см*, снабженном Pt-мешалкой. Схема измерения т-ры позволяла обнаруживать изменения 10^{-5} град. Калориметр был прокалиброван по растворению Mg в 1 *M* HCl, насыщ. H_2. Теплоемкость калориметра ~ 10 *кал.* Дихлориды получены восстановлением синтезированных $SmCl_3$ и $YbCl_3$ в токе чистого H_2 при 650°. Анализ на Cl показал, что выход **I** составил 69,4%, а $YbCl_3$ восстановился до **II** полностью. Для р-ции **I** и **II** с 6 *M* HCl получены: $\Delta H = -42{,}2 \pm 0{,}2$ и $\Delta H = 41{,}2 \pm 0{,}2$ *ккал / моль*, соответственно. Вычислены теплоты образования **I** — $195{,}6 \pm 1$ и **II** — $184{,}5 \pm$ $\pm 1{,}7$ *ккал / моль*. Л. Р.

25084. Теплота образования тетрафторметана. Джессуп, Мак-Коски, Нелсон (The heat of formation of tetrafluoromethane. Jessug Ralph S., McCoskey Robert E., Nelson Raymond A.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 1, 244—245 (англ.)

Теплота р-ции CH_4(газ)$+4F_2$(газ)$\rightarrow CF_4$(газ)$+4HF$(газ) (1) измерялась калориметрически сжиганием при постоянном давлении известных кол-в метана во фторе. Р-ция проводилась в сосуде из меди. Для достижения полноты горения (при неполном горении отлагается уголь) перед сжиганием в струю CH_4 вводился гелий. Произведен анализ исходных и конечных продуктов. При расчете теплоты р-ции (1) введены поправки на наличие загрязнений во фторе и учтена полимеризация HF. Среднее значение $\Delta H^\circ = -459$ *ккал/моль*. Полученное из этих данных среднее значение теплоты образования $CF_4 = -220{,}4 \pm 2\%$ *ккал/моль* сопоставлено с литературными данными. Т. Р.

25085. О реакции между сульфидом железа и сернистым газом. Розенквист, Хюнне (On the reaction between iron sulphide and sulphur dioxide. Rosenqvist T., Hynne P. H.), Tidsskr. kjemi bergves. og metallurgi, 1953, **12**, № 9, 196—200 (англ.)

Исследовано равновесие р-ции $3FeS + 2SO_2 = Fe_3O_4 +$ $+ {}^5/_2\,S_2$. Для различных т-р рассчитан и экспериментально определен состав смеси S_2 и SO_2, находящейся в равновесии со смесью $FeS + Fe_3O_4$. Сернистый газ пропускался через расплавленную S при 200—250° со скоростью 100 *см³/мин* и далее, вместе с увлеченными парами серы, проходил через слой смеси $FeS +$ $+ Fe_3O_4$, находившейся при 700, 800 и 900°. Прошедший через шихту газ анализировался на содержание в нем свободной серы. Предварительно строилась кривая, выражающая зависимость между т-рой жидкой серы и содержанием свободной серы в газовом потоке, прошедшем через установку в отсутствие $FeS + Fe_3O_4$. Повышение содержания свободной серы в газе, прошедшем через шихту по сравнению с содержанием ее в отсутствие $FeS + Fe_3O_4$ говорило об окислении сульфида, понижение — о восстановлении магнетита. Точка пересечения кривых, полученых в отсутствие и в присутствии $FeS + Fe_3O_4$, давала состав газовой фазы, находящейся при данной т-ре в равновесии с твердой фазой. Полученные значения содержания свободной серы и константы равновесия (значения $[S_2]^{5/2}/[SO_2]^2$ при 700, 800 и 900° соответственно равны $2{,}7\cdot10^{-5}$; $7{,}4\cdot10^{-5}$ и $21{,}8\cdot10^{-5}$) удовлетворительно совпадают с рассчетными (содержание свободной серы на 20—30% выше, чем это найдено в ранее опубликованной работе (РЖХим, 1955, 37088). Рентгенографич. исследование продуктов р-ции показало наличие в конечных продуктах макроскопич. кол-в FeS и Fe_3O_4. Для FeS (опыт при 800°) параметры решетки: *a* 3,43, *c* 5,70 А, что соответствует пирротину (39,3 вес.% S). (Исходный FeS содержал 37 вес.% S; *a* 3,44 *c* 5,83 А). Для Fe_3O_4, найден параметр решетки *a* 8,36 А, что указывает на отсутствие заметного растворения FeS в Fe_3O_4. Определена т-ра эвтектики системы $FeS - Fe_3O_4$. ($1010 \pm 10°$). О. А.

25086. Термодинамические свойства Cu_2S и его смесей с сульфидом натрия. Ричардсон, Антилл (Thermodynamic properties of cuprous sulphide and its mixtures with sodium sulphide. Richardson F. D., Antill J. E.), Trans. Faraday Soc., 1955, **51**, № 1, 22—33 (англ.)

Циркуляционным методом в интервале т-р 527—1152°С измерялись с точностью $\pm 4\%$ равновесия ($K_p = p_{H_2S}/p_{H_2}$) в системах $Cu + Cu_2S + H_2S + H_2$ и $H_2 + H_2S + Cu + (Cu_2S +$ $+ Na_2S)$. Исследовалось равновесие смеси $H_2S + H_2$ с Cu_2S и смесью $Cu_2S + Na_2S$ в области 527—1152°С. Рассчитаны активности Cu_2S как в твердом, так и в жидком р-ре, содержащем до 37 мол.% Na_2S. Для изобарного потенциала ΔG^0 р-ции $Cu_2S(\gamma) + H_2 \rightarrow 2Cu + H_2S$ получено ур-ние: ΔG^0 (800—1313°К) *кал* $= 9840 + 4{,}45\,T$, а для р-ции $2Cu$ (тв.) $+ {}^1/_2\,S_2$ (газ) $\rightarrow Cu_2S(\gamma)$ ΔG^0 (800—1313° К) *кал* $= -31420 + 7{,}35\,T$, причем $\Delta G^0_{1000°K} = 14290 \pm 30$ *кал*. Из зависимости $\lg K_p$ от $1/T$ для смесей разных составов произведен расчет парц. мольных теплот $\Delta\overline{H}$ и энтропий растворения Cu_2S в смесях. Экстраполяцией $\Delta\overline{H}$ к нулевому содержанию Na_2S получена теплота плавления Cu_2S, равная 2300 ± 200 *кал/моль*, что отвечает энтропии плавления $1{,}64 \pm 0{,}14$ энтр. ед. Рассчитаны активности Cu_2S в расплаве смеси сульфидов при 820°С и в твердом р-ре сульфидов при 628°С в зависимости от состава. Экстраполяцией кривой зависимости активности от состава при 820° до точки, отвечающей составу $Na_2S\cdot Cu_2S$, получено значение изобарного потенциала образования расплава этого состава при 820°С из чистых расплавленных сульфидов, равное $-3{,}6 \pm 0{,}6$ *ккал* на ${}^1/_2\,(Cu_2S\cdot Na_2S)$. Данные по теплотам и энтропиям для расплавов указывают, что расплавленные смеси обладают большей степенью упорядоченности, чем смесь атомов меди и натрия, распределенных в решетке серы случайным образом. Приведена фазовая диаграмма системы $Cu_2S - Na_2S$ выше 500°С в области, богатой Cu_2S. Т. Р.

25087. Исследование взаимодействия минерала молибденита с трехокисью молибдена. Зеликман А. Н., Докл. АН СССР, 1955, **100**, № 6, 1083—1085

Для исследования равновесия $MoS_2 + 6MoO_3 =$ $= 7MoO_2 + 2SO_2$ в интервале 500—700° измерялось равновесное давление pSO_2. При 500° р-ция идет с заметной скоростью. При дальнейшем повышении т-ры *p* достигает 380—420 *мм* рт. ст. при 600° и 540—570 *мм* рт. ст. при 700°. Образование MoO_2 подтверждено рентгенографич. анализом. Для объяснения максимума, обнаруженного на кривых зависимости *p* от времени при 700°, проведены исследования, показавшие, что понижение давления связано с происходящей при этой т-ре вторичной р-цией: $2MoO_2 + SO_2 = 2MoO_3 + {}^1/_2\,S_2$. Сделан вывод о возможности образования MoO_2 при обжиге молибденитовых концентратов в случае спекания материала, что приводит к понижению степени извлечения Mo из огарков, так как MoO_2 нерастворима в аммиачной воде и р-рах соды. Ю. З.

25088. Уравнение Маргулеса IV порядка для четырехкомпонентных систем. Марек (Quaternary four-suffix Margules eguation. Marek J.), Сб. чехосл. хим. работ, 1954, **19**, № 1, 1—3 (англ.; рез. русс.)

См. РЖХим, 1955, 45458.

25089. Метод изотопного обмена для измерения давления насыщенного пара. Несмеянов А. Н., Лозгачев В. И., Лебедев Н. Ф., Докл. АН СССР, 1955, **102,** № 2, 307—310

Изложен принцип определения скорости испарения в-ва в вакууме по изотопному обмену между двумя образцами в-ва, один из которых содержит радиоактивный изотоп (начальная уд. активность α_1). Наведенная уд. активность второго образца $\alpha_2 = f(\alpha_1, n, D, D', H, t)$, где n — скорость испарения, D, D' — коэфф. диффузии в газовой и твердой фазе, H — коэфф. конденсации (принято $H=1$), t — время. Приведены методы расчета функции f при разных условиях. В простейшем случае (расположение образцов параллельно на бесконечно малом расстоянии) $\alpha_2 = (\alpha_1 / 2)\cdot[1 - \exp(-2nt / N)]$. Указано, что способ применим к исследованию испарения чистых металлов и сплавов в твердом и жидком состоянии. С. В.

25090. Замечание о летучести окиси лития. Аркел, Спитсберген, Хейдинг (Note on the volatility of lithium oxide. Arkel A. E. van, Spitsbergen U., Heyding R. D.), Canad. J. Chem., 1955, **33**, № 2, 446—447 (англ.)

Исследована летучесть Li_2O в вакууме при т-ре 1000—1040° по потере веса образца при нагревании. Потеря веса за 1—16 час. составляла 3,3—5,8%, повидимому, из-за наличия примесей. Найдено, что пары воды сильно увеличивают летучесть (за 0,5 часа при 1020° и $p_{H_2O} = 10^{-2}$ *мм* рт. ст. потеря веса составила 18,1%). Авторы предполагают, что происходит образование LiOH, устойчивой при высокой т-ре. См. также РЖХим, 1954, 24995; 1955, 31314. В. Ф.

25091. Исследование термического разложения карбоната натрия эффузионным методом. Моцфельдт (The thermal decomposition of sodium carbonate by the effusion method. Motzfeldt Ketil), J. Phys. Chem., 1955, **59**, № 2, 139—147 (англ.)

Методом Кнудсена исследовалось термич. разложение Na_2CO_3. Описан способ нагрева камеры и измерения т-ры. Из рассмотрения стационарного состояния в эффузионной камере выведено ур-ние, учитывающее влияние величины и формы эффузионного отверстия и камеры и позволяющее вычислять поправки к эксперим. данным: $p_{равн} = [1 + f(1/\alpha + 1/W_A - 2)]\cdot p_{опыт}$; $f = W_B B/A$ (α — коэфф. аккомодации, A и B — площади внутреннего сечения камеры и отверстия, W_A и W_B — коэфф. Клаузинга для камеры и отверстия). По данным автора, разложение становится заметным выше т-ры плавления карбоната. Na_2O, образовавшийся при разложении, растворяется в расплаве (система не является моновариантной); при равновесии расплав содержит ~1% окиси. Из расплава Na_2O испаряется с разложением на $Na_{(газ)}$ и $O_{2\,(газ)}$. Подробно описаны равновесия и на основании термодинамич. расчетов даны выражения: $\lg p_{CO_2}(атм) = 6{,}0 - 13300/T \mp 1{,}2$; $\lg N_{Na_2O} = 0{,}41 - 3310/T$; $\lg K_1 = 6{,}4 - 16\,600/T \mp 1{,}2$; $\lg K_2 = 14{,}7 - 29\,900/T \mp 0{,}5$ (N — мольная доля Na_2O в расплаве, K_1 и K_2 — константы равновесия р-ций разложения Na_2CO_3 и Na_2O). Эксперим. данные показывают, что вследствие низкого коэфф. аккомодации CO_2 не только давление пара, но и состав расплава зависит от размеров эффузионного отверстия. Экстраполяцией результатов опыта получено: при 1250° К $p_{CO_2} = 3{,}3\cdot10^{-5}$ *атм*; $N_{Na_2O} = 0{,}019$; $\lg K_1 = -6{,}2$; $\lg K_2 = -9{,}3$. Л. Б.

25092. К химии элементов ниобия и тантала. Давление насыщения твердого $NbCl_4$. XIII. Шефер, Байер (Beiträge zur Chemie der Elemente Niob und Tantal. XIII. Sättigungsdrucke über festem Niob (IV)-chlorid. Schäfer Harald, Bayer Lisel), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1954, **277**, № 3—4, 140—145 (нем.)

Измерено давление насыщения твердого $NbCl_4$. Кристаллы $NbCl_4$ получались в сосуде известного объема из металлич. Nb и $NbCl_5$. Равновесие замораживалось, газы конденсировались на стенке сосуда и этот осадок анализировался. Данные анализа и известный объем сосуда позволили рассчитать давление насыщения $NbCl_4$, считая, что в газовой фазе существуют одиночные молекулы. Давление $NbCl_5$, достаточное для того, чтобы практически подавить диссоциацию $2NbCl_4 = NbCl_3 + NbCl_5$ рассчитывалось из ранее опубликованных данных (Schäfer H. и др., Z. anorgan. und allgem. Chem., 1951, **265**, 258; 1952, **268**, 268). Для давления насыщения в интервале 304,2—373,9 дано ур-ние $\lg p(мм) = 12{,}30 - 6{,}87\cdot10^{-3}/T$. Теплота сублимации равна 31,4 *ккал*. Сообщение XII см. РЖХим, 1956, 12380. Ю. М.

25093. Давление пара трехфтористого америция и трехфтористого плутония, теплоты и свободные энергии сублимации. Карнилья, Каннингем (Vapor pressures of americium trifluoride and plutonium trifluoride, heats and free energies of sublimation. Carniglia Stephen C., Cunningham B. B.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 6, 1451—1453 (англ.)

Давления пара AmF_3 (**I**) и PuF_3 (**II**) измерены методом Кнудсена в пределах 1214—1444° К (для **I**) и 1126—1469° К (для **II**). Для одновременного измерения давления пара **I** и **II** использовалась двойная камера с эффузионными отверстиями, направленными в противоположные стороны. Давление пара определялось по α-счету испарившегося в-ва, собиравшегося на коллекторе. Молекулярный пучок вырезался коллиматором. Расчет производился по ф-ле: p (в *мм* рт. ст.) $= [7{,}501\sqrt{2\pi R}\cdot10^{-4}/60]\,[g/a(1 + d^2/r^2)]\,[\sqrt{M}/n\lambda] \times [c\sqrt{T}/t]$, где R — газовая постоянная, g — коэфф. счета, a — площадь эффузионного отверстия, d — расстояние от эффузионного отверстия до коллиматора, r — радиус коллиматора, M — мол. вес пара, n — число радиоактивных атомов на молекулу, λ — константа распада, c — α-счет, T — абс. т-ра, t — время экспозиции. Параметры этой ф-лы сгруппированы в термы, выражающие: общие физ. константы; постоянные прибора; константы эффундирующего пара; измерения данного опыта. Ошибка измерения ±6%. Измерялись давления пара двух образцов каждого в-ва. В ф-ле: $\Delta F_{возг} = \Delta H_0 - 2{,}3\,\Delta c_p T \lg T + IT$, где $\Delta c_p = -14$ *кал/моль град*. для **I** $\Delta H_0 = 112\,650 \pm 146$ ($112\,690 \pm 105$) *кал/моль*, $I = -155{,}55$ ($-155{,}45$) *кал/моль град*; для **II** $\Delta H_0 = 111\,340 \pm 79$ ($113\,180 \pm 157$) *кал/моль*, $I = -155{,}61$ ($-157{,}13$) *кал/моль град* (в скобках даны результаты для другого образца). Авторы не делают выбора между этими данными. Давление пара **II** приблизительно вдвое выше, чем давление пара **I**. В. Ф.

25094. Давление пара металлического америция. Карнилья, Каннингем (The vapor pressure of americium metal. Carniglia Stephen C., Cunningham B. B.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 6, 1502 (англ.)

Давление пара жидкого металлич. Am измерено по ранее описанной методике (см. пред. реф.) в пределах 1103—1453° К. Ошибка измерения ±7%. $\lg p$(*мм*. рт. ст.) $= 7{,}563 - 13162/T$. С учетом ΔC_p испарения $\lg p = 11{,}092 - 13700/T - \lg T$. Рассчитаны значения ($\Delta H_{1273} = 60{,}2$ *ккал/моль*, т. кип. 2880° К, $\Delta H_{2880} = 57$ *ккал/моль*, $\Delta S_{2880} = 20$ *ккал/моль град*, которые не могут претендовать на высокую точность. В. Ф.

25095. Давление пара монофторуксусной кислоты. Джаспер, Миллер (The vapor pressure of

monofluoroacetic acid. Jasper Joseph J., Miller George B.), J. Phys. Chem., 1955, 59, № 5, 441—442 (англ.)

Измерения давления пара монофторуксусной к-ты проводились с помощью изотенсископа (Smith A., Menzies A. W. C., J. Amer. Chem. Soc., 1910, 32, 1412), с некоторыми усовершенствованиями. Дано подробное описание прибора и методики работы на нем. Опытные значения давления пара монофторуксусной к-ты в интервале 20—170° растут соответственно от 4,00 до 903,1 *мм* рт. ст. С. Б.

25096. **Температуры кипения растворов гидроокиси натрия.** Венкатараман, Кулур (Boiling point of sodium hydroxide solutions. Venkataraman S., Kuloor N. R.), J. Scient. and Industr. Res., 1955, (BC), 14, № 1, B37—B38 (англ.)

В связи с тем, что указываемые в литературе т-ры затвердевания р-ров NaOH в области высоких конц-ий NaOH (89—99%) лежат ниже соответствующих т-р кипения, авторы вычисляют предположительные т-ры кипения р-ров NaOH, считая, что зависимость та же, что и в случае р-ров KOH. Приведена таблица т-р кипения р-ров NaOH в зависимости от конц-ии. В. Ф.

25097. **Измерения равновесий пар — жидкость с помощью усовершенствованного циркуляционного прибора.** Рёк, Зиг (Messungen von Verdampfungsgleichgewichten mit einer modernisierten Umlaufapparatur. Röck H., Sieg L.), Z. phys. Chem. (Frankfurt), 1955, 3, № 5/6, 355—364 (нем.)

Описан прибор (емкость куба ~ 250 *см*^{3}) для определения фазового равновесия пар — жидкость динамич. методом, совмещающий циркуляцию дистиллата с применением трубки Коттреля и позволяющий производить изотермич. измерения равновесий в двойных смесях (в том числе в смесях с большой разницей $p_{\text{насыщ}}$ компонентов). Конструкция прибора устраняет возможность соприкосновения пара или жидкости с кранами или шлифами. Измерены фазовые равновесия смесей: 1) циклогексан-анилин (t 40°, $x_2 = 0,00104—0,2715$); 2) *н*-гептан-анилин (t 51,5°, $x_2 = 0,00300—0,1232$); 3) метилциклогексан-анилин (t 51,5°, $x_2 = 0,00240—0,2509$); 4) вода-анилин (t 40°, $x_2 = 0,000129—0,00141$). Рассчитаны коэффициенты активности компонентов и коэффициенты разделения: $\alpha = x_2^1(1-x_2)/(1-x_2^1)x_2$ (x_2^1 и x_2 — мольные доли анилина в газовой и жидкой фазах соответственно). Правильность полученных данных для смесей 1 и 4 проверена определением коэффициента распределения анилина в системе циклогексан — вода. С. В.

25098. **Скрытая теплота перехода в сверхпроводящем свинце.** Долечек (Latent heat of transition of superconducting lead. Dolecek R. L.), Phys. Rev., 1954, 94, № 3, 540—543 (англ.)

Измерена скрытая теплота перехода (Q) в сверхпроводящее состояние для свинца в интервале 2,5—7,0° K. Понижение т-ры образца при переходе из сверхпроводящего в нормальное состояние, в результате наложения магнитного поля $H > H_k$, компенсировалось нагреванием за счет возникающих в проводнике вихревых токов. Q определялась как энергия таких токов, необходимая для того, чтобы т-ра образца при переходе осталась неизменной. Точность определения Q составляла 5%. Результаты измерений, представленные в виде таблицы и графика зависимости Q от т-ры, имеют обычный вид кривой с максимумом, достигающим значения 0,0196 *кал/моль град* при $T/T_k \approx 0,75$. Экспериментальная кривая сопоставлена с рассчитанной термодинамич. в предположении, что температурная зависимость крит. поля имеет вид: $H_k = H_0[1-(1-F)t^2 + Ft^4]$, где H_0 — крит. поле при 0° K, t — приведенная т-ра T/T_k, а F — материальная константа. Установленные в работе значения H_0 и F составляют 823 и 0,09 соответственно. Сопоставление показывает хорошее совпадение, указывая тем самым, что предположения о параболич. или куб. зависимости $H_k(T)$ неправильны. Полученные данные использованы для вычисления электронной теплоемкости в нормальном и сверхпроводящем состояниях, которые равны соответственно: $c_н = 8,0 \cdot 10^{-4}\,T$ *кал/моль град* и $c_с = 0,329 \cdot 10^{-4}T^3(1+0,012T^2+2,1\cdot10^{-5}T^4)$ *кал/моль град.* Результаты измерений и вычислений находятся в хорошем согласии с данными других авторов, пользовавшихся иной методикой (Daunt J. G., Mendelssohnk., Proc. Roy. Soc. 1937, A160, 127; Dolecek R. L., Phys. Rev., 1953, 91, 490). В. Х.

25099. **Дилатометрические измерения двойных жидких систем в критической области.** Кричевский И. Р., Хазанова Н. Е., Линшиц Л. Р., Ж. физ. химии, 1955, 29, № 3 547—557

Описана разработанная авторами методика дилатометрич. измерений, примененная для исследования систем фенол — вода (I) и триэтиламин — вода (II). Особенностью ее является перемешивание р-ра в резервуаре дилатометра, в котором находился весь р-р (соединительная трубка и капилляр заполнены ртутью), при помощи магнитной мешалки. Точность регулировки т-ры в термостате $\pm 0,001—0,002°$. Уд. объем измерялся с точностью $\pm 1 \cdot 10^{-5}$ *см*^{3}/*г* при постоянном давлении на внутренние стенки дилатометра. При измерениях вводилась экспериментально определяемая поправка на изменение объема дилатометра из-за расширения стекла при нагревании и из-за изменения столба ртути в капилляре. Для I измерены уд. объемы в гомог. и гетерог. областях при различных т-рах и скачки производной $(\partial v/\partial T)_{p,x_2}$ при переходе из гомог. состояния в гетерог. (x_2 — весовая доля растворенного в-ва). Для II измерены уд. объемы в гомог. и гетерог. областях при различных т-рах, определена пограничная кривая и крит. параметры ($t_{кр} = 17,80 \pm 0,01°$; $x_2 = 0,261 \pm 0,002$; $v_{кр} = 1,0656 \pm 10^{-4}$ *см*^{3}/*г*), вычислена производная $(\partial v/\partial T)_{p,x_2}$ на пограничной кривой для гомог. и гетерог. областей и скачки этой производной при переходе системы из гомог. состояния в гетерог. Показано, что пограничные кривые вблизи крит. точки для I и II являются параболами второй степени. О. А.

25100. **Образование тонких окисных пленок на железе.** Кол, Коэн (The formation of thin films of iron oxide. Caule E. J., Cohen M.), Canad. J. Chem., 1955, 33, № 2, 298—304 (англ.)

Теоретически рассматривается процесс окисления железа при комнатной т-ре. Принимается, что свободная энергия тонкой окисной пленки на железе на единицу веса (или объема) является функцией толщины пленки и что первичная устойчивая пленка состоит из окисла с повышенной свободной энергией. В качестве возможного метода для определения изменения свободной энергии, связанного с образованием окисной пленки на поверхности металла, предлагается прямое измерение э. д. с., возникающей в контакте двух металлов, один из которых является окисляемым металлом. Д. И.

25101. **Осаждение хлористого серебра из водных растворов. Часть 2. Кинетика роста зерен кристаллов.** Дейвис, Джонс (The precipitation of silver chloride from aqueous solutions. Part 2. Kinetics of growth of seed crystals. Davies C. W., Jones A. L.), Trans. Faraday Soc., 1955, 51, № 6, 812—817 (англ.)

Изучена кинетика роста AgCl (I) из пересыщ. р-ров, в которых не происходит самопроизвольного зарождения новых центров кристаллизации. Конц-ия меня-

лась в интервале 2,2—$2,8 \cdot 10^{-10}$. Скорость кристаллизации измерялась в таких р-рах кондуктометрически при 25° при различных соотношениях $[Ag^+]/[Cl^-]$. Установлено, что период индукции отсутствует, скорость роста пропорциональна полной кристаллич. поверхности и описывается ур-нием второго порядка. Найдено, что растворимость I в воде при 25° равна $1,334 \cdot 10^{-5}$ *моль/г*, а произведение растворимости равно $1,765 \cdot 10^{-10}$. Показано, что ни диффузия р-рителя к поверхности кристалла, ни осаждение ионов на поверхности, ни обратимый процесс осаждение $\rightleftarrows$ растворение не ограничивают процесс роста, так как это противоречило бы наблюденным кинетич. закономерностям. Авторы постулируют наличие адсорбционного монослоя из гидратированных ионов на поверхности, где протекает р-ция, и предполагают, что кристаллизация осуществляется при одновременной дегидратации Ag^+ и Cl^-. Кинетич. ур-ния, вытекающие из такого механизма, в пределах ошибок измерения совпадают с эксперим. данными (Часть 1 см. Davies C. W., Jones A. L., Faraday Soc. Discussions, 1949, 5, 103). М. К.

25102. Осаждение хлористого серебра из водных растворов. Часть 3. Температурные коэффициенты роста и растворения. Часть 4. Влияние посторонних ионов. Дейвис, Нанколлас (The precipitation of silver chloride from aqueous solutions. Part 3. Temperature coefficients of growth and solution. Part 4. The influence of foreign ions. Davies C. W., Nancollas G. H.), Trans. Faraday Soc., 1955, 51, № 6, 818—829 (англ.)

Часть 3. Кондуктометрич. методом изучены скорость роста кристаллов AgCl (I) в пересыщ. р-рах и скорость их растворения в воде при 15, 25 и 35°. Найдено, что скорость кристаллизации в р-рах с эквивалентной конц-ей ионов Ag^+ и Cl^- (1), а также при $[Ag^+]/[Cl^-]=4$ и 0,25 (2) следует бимолекулярному закону, причем константа скорости не зависит от т-ры, т. е. энергия активации (E) равна нулю. В случае (2) константа скорости значительно меньше, чем в (1). Измерена температурная зависимость скорости растворения. E, вычисленная в интервале т-р 15—35°, при различных начальных скоростях растворения дает значение 15,4 *ккал*. Показано, что ни процесс кристаллизации, ни процесс растворения не лимитируются диффузией. Авторы полагают, что на поверхности растущего кристалла образуется адсорбционный монослой из гидратированных ионов. С этой точки зрения, несмотря на то, что $E = 0$, скорость кристаллизации меньше, чем число ионов, достигающих поверхности в единицу времени, так как имеется лишь ограниченное число участков, где Ag^+ и Cl^- могут одновременно дегидратироваться с образованием растущей поверхности. При растворении подобного рода ограничение не имеет места, но переход ионной пары из решетки кристалла в адсорбционный монослой связан с $E = 15,4$ *ккал*. Уменьшение константы скорости в случае (2) авторы объясняют тем, что поверхность получает заряд иона, находящегося в избытке, а это уменьшает эффективное число участков, где ионы могут осаждаться.

Часть 4. Изучено влияние посторонних заряженных ионов (нафталин-2-сульфоната, додецилсульфата, бензоата, цетилтриметиламмония) на скорость роста и растворения зерен I из р-ров с различными ионными отношениями. Методика измерений приведена в предыдущих частях работы. Найдено, что в присутствии ионов указанных в-в константа скорости кристаллизации падает с увеличением конц-ии примесей до половины своего первоначального значения. В р-рах с ионным отношением $[Ag^+]/[Cl^-] < 1$ влияние положительно заряженных ионов на скорость кристаллизации больше, чем в случае $[Ag^+]/[Cl^-] > 1$, где сильнее влияние отрицательно заряженных ионов. Установлено, что на процесс растворения присутствие посторонних ионов не влияет. Ион эозина К в отличие от перечисленных ионов прекращает кристаллизацию I и значительно задерживает его растворение. Авторы полагают, что тормозящее действие примесей обусловливается их адсорбцией на активных центрах поверхности кристаллов I. Ион эозина, несущий два отрицательных заряда, адсорбируясь, занимает сразу два активных центра, чем и объясняется более сильное влияние иона эозина на скорость роста и растворения. М. К.

25103. Расслаивание в жидких двойных системах с термодинамической точки зрения. Рехаге (Thermodynamische Betrachtungen über die Entmischung in flüssigen Zweistoffsystemen. Rehage Günther), Z. Naturforsch., 1955, 10a, № 4, 300—317 (нем.)

Изложена феноменологическая (термодинамическая) теория расслаивания в двойных системах и рассмотрено ее приложение к р-рам неэлектролитов. И. Л.

25104. О подсчетах выхода реакции на основании физико-химического анализа по криоскопическим данным в растворах. Измайлов Н. А., Ж. физ. химии, 1953, 27, № 6, 807—821; An. Rom.-Sov. Ser. chim., 1954, 8, № 4, 32—47 (рум.)

Рассмотрено соотношение между выходом р-ции и разницей между а) постоянной исходной суммарной формальной концентрацией, б) обычной суммой, полученной путем суммирования произведений исходного числа молекул на молярную долю, в) суммарным числом молей до р-ции, но после смешения, с учетом изменения ассоциации компонентов при смешении и экспериментально наблюдаемой методом криоскопии суммарной моляльности в равновесной квазибинарной системе при постоянной конц-ии инертного р-рителя. Показано, что отклонение от аддитивности, подсчитанное как разность между суммарным числом молей до р-ции, но после смешения, и равновесным числом молей, ближе всего характеризует выход р-ции. При постоянстве коэфф. ассоциации компонентов А и В в пределах изменения конц-ии при р-ции величина $\Delta\Sigma n = \Sigma n_р - \Sigma n_{эксп}$ прямо пропорциональна выходу с постоянным коэфф. пропорциональности. Показан характер искажений зависимости $\Delta\Sigma n$ от состава по сравнению с графиком выход — состав при переменной ассоциации реагирующих компонентов. Разработан метод подсчета выходов р-ции при физ.-хим. анализе на основании термодинамич. свойств р-ров, в частности при исследованиях криоскопич. методом. Разработан графоаналитич. метод подсчета констант нестойкости при взаимодействии ассоциированных компонентов. Показана возможность образования соединений переменного состава и разработан метод их выявления. Выяснены особенности применения закона действующих масс к таким соединениям. О. Г.

25105. Относительная растворимость водорода и дейтерия в жидкостях при низких температурах. Ляхович (The relative solubility of hydrogen and deuterium in liquids at low temperatures. Lachowicz S. K.), Research., 1955, 8, № 6, S27—S28 (англ.)

При низких (<100° K) т-рах, где начинают сказываться квантовые эффекты, следует ожидать углубления различий в поведении H_2 и D_2. Используя ур-ние растворимости Гильдебранда, автор делает качественный вывод, что при понижении т-ры растворимость D_2 в жидкостях должна расти относительно быстрее, чем H_2, особенно при сравнительно высоких давлениях; однако разница должна быть все же мала. В. У.

25106. Система плутоний — водород. I. Дигидрид и дидейтерид плутония. Малфорд, Стерди (The

plutonium-hydrogen system. I. Plutonium dihydride and dideuteride. Mulford Robert N. R., Sturdy Gladys E.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 13, 3449—3452 (англ.)

Исследована зависимость давления от состава в системах $Pu - H_2$ и $Pu - D_2$ для составов в пределах $Pu—PuH_2$ и $Pu—PuD_2$. В качестве источника чистого водорода применялись гидрид и дейтерид урана. Составлены изотермы давление—состав, табулированы значения давления разложения и предложены следующие эмпирич. выражения зависимости давления разложения от т-ры: для PuH_2 $\lg p = 10,01 \pm 0,32 - (8165 \pm 263)/T$, (400—800°) для PuD_2 $\lg p = 9,71 \pm 0,19 - (7761 \pm 151)/T$, 600—800° ($p$ в *мм* рт. ст., T в °K). Теплоты образования PuH_2 и PuD_2 по р-циям $Pu + H_2$ (газ)$\rightarrow PuH_2$ (тв.) и $Pu + D_2$ (газ.) $\rightarrow PuD_2$(тв.) соответственно равны — 37,4 ± 1,2 и —35,5 ± 0,7 *ккал*. Указанные в этих ур-ниях Pu, PuH_2 и PuD_2 были в действительности насыщ. р-рами H_2 (или D_2) в плутонии и плутония в PuH_2 (или PuD_2). При растворении H_2 в PuH_2 до конц-ии H_2, соответствующей составу PuH_3, куб. решетка превращается в гексагональную. О. К.

25107. Исследование системы железо — кобальт — никель — алюминий по разрезу 50 ат.% железа. **Иванов О. С., Новикова О. А., Рябова Г. Г.**, Изв. Сектора физ.-хим. анализа ИОНХ АН СССР, 1953, **22**, 129—139

Экспериментально исследовались 2 разреза с соотношением Ni : Co = 3 : 1 и 1 : 3. Политермич. диаграммы этих лучей вместе с аналогичными диаграммами луча с Ni : Co = 1 : 1 и разрезов для 50 ат.% Fe тройных систем Fe — Ni — Al и Fe — Co — Al позволили построить политермич. диаграмму разреза 50 ат.% Fe в области составов коэрцитивных сплавов. В. С.

25108. Равновесие твердая — жидкая фаза в конденсированной системе бром — гексафторид урана. **Фишер, Вогел** (Solid-liquid phase equilibria in the condensed system bromine-uranium hexafluoride. Fischer Jack, Vogel Richard C.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 19, 4862—4863 (англ.)

Методом кривых нагревания и охлаждения исследована система $Br_2—UF_6$. Аппаратура и методика приготовления образцов описаны ранее (РЖХим, 1956, 12381). Система простого эвтектич. типа с большим положительным отклонением от идеальности при конц-иях выше 15 мол.% Br_2. Твердые фазы — чистые компоненты. Эвтектика лежит между 99 и 100 мол.% Br_2 и при —7,4 ± 0,1°. С. Р.

25109. Превращения гидратов окислов кобальта при нагревании. **Овчинникова Т. М., Иоффе Э. Ш., Ротинян А. Л.**, Докл. АН СССР, 1955, **100**, № 3, 469—471

Термографические исследования гидратов окиси и закиси кобальта. Исходный препарат $Co(OH)_3$, высушенный при 110°, рентгеноаморфен; при нагревании до 200° обнаруживается кристаллич. строение, соответствующее $CoHO_2(Co_2O_3 \cdot H_2O)$. Обнаружены эндотермич. эффекты: при 120—190° (образование $CoHO_2$), при 240—300° ($CoHO_2 \rightarrow Co_3O_4$) и при 770—920° ($Co_3O_4 \rightarrow CoO$). Потери в весе подтверждают эти выводы. Превращение при 960—1010° не сопровождается заметной потерей веса и, повидимому, соответствует обратимому превращению CoO, так как образцы, нагретые до 920 и 1100°, дают одну и ту же фазу CoO. Превращение $Co_3O_4 \rightarrow CoO$ также обратимо, но протекает значительно медленнее. Рентгенограмма образца $Co(OH)_2$, подвергнутого длительному высушиванию при 110° на воздухе, указывает на образование $CoHO_2$, что подтверждается результатами анализа. На термограмме $Co(OH)_2$ имеется также четыре эндотермич. эффекта, однако с несколько иными, чем у $Co(OH)_3$, границами: 140—230, 270—310, 750—850 и 910—960°. Повидимому, $Co(OH)_3$ и $Co(OH)_2$ уже при незначительном нагревании превращаются в $CoHO_2$, поэтому дальнейшие превращения идентичны; однако различие границ превращений делает это утверждение лишь предположительным. Н. П.

25110. Ограниченная взаимная растворимость газов при высоких давлениях в системе аргон — аммиак. **Циклис Д. С., Васильев Ю. Н.**, Ж. физ. химии, 1955, **29**, № 8, 1530—1531

Исследована система аммиак — аргон при т-рах 70, 80, 90, 100, 115, 130 и 140° и давл. до 9000 $кГ/см^2$. Обнаружено явление ограниченной взаимной растворимости газов. Изученная система, как и другие системы с аммиаком, принадлежит к типу «б» шестого случая фазовых равновесий (см. Ван-дер-Ваальс И. Д., Констамм Ф., Курс термостатики, М., ОНТИ, 1936). Центральной точкой двойной системы этого типа является двойная гомоген. точка, в которой происходит слияние крит. точек равновесий газ — газ и жидкость—газ. При повышении т-ры уменьшаются области равновесий, и давление в крит. точке для равновесия газ — газ возрастает, жидкость — газ — падает. Ниже т-ры двойной гомог. точки (79°) петли равновесий размыкаются, образуя две ветви кривых. В системе замечено баротропное явление. Е. З.

25111. К изучению системы $CaO + SiO_2$. I. II. **Брчич** (Beitrag zur Kenntnis des Systems $CaO + SiO_2$. I. II. Brčić Branko S.), Monatsh. Chem., 1954, **85**, № 2, 318—326 (нем.)

Сообщение I. Исследованы р-ции в твердом состоянии в системе $CaO + SiO_2$. Для получения CaO применялась $Ca(OH)_2$, активность которой повышалась путем добавления $Ca(NO_3)_2$. Наибольший выход силиката кальция получен при прокаливании смеси состава $SiO_2 + 2Ca(OH)_2 + 0,2Ca(NO_3)_2$ при т-ре 575° (т-ра превращения кварца) в течение 0,5—1 часа. При этом >80% CaO реагирует с SiO_2, давая смесь ди- и трикальцийсиликата в отношении ~1 : 2. Кол-во непрореагировавшей CaO колеблется в пределах 4—5%, а SiO_2 — от 5 до 5,5%. Рентгенографич. анализ показал наличие α-дикальцийсиликата. Показано влияние длины реакционных трубок и предварительного прессования на ход синтеза. При работе со смесями CaO и $Ca(OH)_2$ выход не превышает 3—4%; добавление $LiNO_3$, $Fe(NO_3)_2$, KJO_3, NaCN менее эффективно, чем $Ca(NO_3)_2$, гипса и $CaCl_2$.

Сообщение II. Исследовано влияние атмосферы печи на ход изученной ранее р-ции в твердом состоянии между SiO_2 и $Ca(OH)_2$ с добавкой $Ca(NO_3)_2$. Показано, что водяной пар и двуокись азота, не соединяясь с CaO при 575°, имеют большое сродство к свежеобразующейся поверхности последней, что способствует р-ции. При пропускании над смесью сухого воздуха скорость образования силиката кальция замедляется. И. В.

25112. Структура расплавленной смеси криолит — окись алюминия. **Фёрланд, Сторегравен, Урнес** (Contributo alla conoscenza della struttura della miscela fusa criolite-ossido d'alluminio. Förland T., Storegraven H., Urnes S.), Alluminio, 1953, **22**, № 6, 631—634 (итал.)

На основании криоскопич. измерений и изучения равновесия карбонат — CO_2 показано, что при растворении Al_2O_3 в расплавленной смеси $NaF + Na_3AlF_6$ образуются комплексы, содержащие два иона кислорода. При низком содержании криолита (I) комплексы содержат только один ион Al; при более высоком, вероятно, два аниона I. Определить число ионов фтора в комплексе не удалось. SiO_2 и TiO_2 дают идеальную депрессию т-ры плавления I, причем образуются комплексы с двумя ионами кислорода.

Chem., Abstrs, 1954, 48, № 11, 6305. C. Gori

25113. Классификация ванн для электролитического получения алюминия на основании термического и микроскопического анализов. **Вайна** (Classificazione dei bagni per l'elettrolisi di Al_2O_3 secondo i diagrammi di stato e l'analisi micrografica. Vajna A.), Alluminio, 1953, **22**, № 6, 635—643 (итал.)

Термографически и микроскопически исследованы системы Na_3AlF_6(I) — Al_2O_3(II), I—II — AlF_3 (III), I—II — NaF (IV) и I—II — CaF_2 (V). Ванны, содержащие Ca, оказались наиболее легкоплавкими; ванны, содержащие >10% III, более легкоплавки, чем ванны с IV. Дана следующая классификация ванн: 1) нейтральные; образованы 2 фазами: α-твердый р-р II в I и β-II; 2) кислые; образованы 3 фазами: α, β и криолит; 3) щелочные; образованы α, β и IV и 4) кальциевые; образованы фазами α, β и V.

Chem. Abstrs, 1954, 48, № 10, 5686. C. Goria

25114. Рентгенографическое исследование системы Na_2SO_4 — NaOH. **Хлапова А. Н., Еленевская В. М.,** Изв. Сектора физ.-хим анализа ИОНХ АН СССР, 1954, **25**, 185—187

Проведено рентгенографич. исследование следующих образцов: сплав 1: (в мол. %) 71,2 Na_2SO_4 (I) + + 28,8 NaOH (II); сплав 2: 60,0 I + 40,0 II; сплав 3: 42,1 I + 57,9 II; сплав 4: 33,3 I + 66,7 II. Сплав I представляет собой механич. смесь I и соединения $3Na_2SO_4 \cdot 2NaOH$ (III); сплав 2 — III; сплав 3 — механич. смесь соединений III и $Na_2SO_4 \cdot 2NaOH$ (IV); сплав 4 — IV. Подтверждены ранее сделанные выводы (РЖХим, 1956, 15584) об образовании в системе соединений III и IV, не дающих твердых р-ров заметных конц-ий. К. К.

25115. Удельные веса и молекулярные объемы двойных систем из нитратов калия — кадмия и серебра — кадмия. **Поповская Н. П., Проценко П. И.,** Ж. физ. химии, 1955, **29**, № 2, 225—230.

Методом гидростатич. взвешивания измерены уд. веса расплавов двойных систем KNO_3—$Cd(NO_3)_2$ (I) и $AgNO_3$—$Cd(NO_3)_2$ (II) и рассчитаны мол. объемы. В обеих системах имеются соединения 2 : 1 (РЖХим, 1954, 28558, 35641; 1955, 5285). В системе I на изотермах уд. веса, построенных для т-р от 180 до 300° с интервалом 20°, и изотермах мол. объема — для т-р 200, 240 и 280° не обнаружено особых точек. Значения свойств плавно уменьшаются от $Cd(NO_3)_2$ к KNO_3. В системе II изотермы уд. веса для т-р от 160 до 290° и мол. объемов для т-р 170 и 270° также не имеют особых точек. Числовые значения уд. весов расплавов плавно уменьшаются от $AgNO_3$ к $Cd(NO_3)_2$. Авторы объясняют отсутствие особых точек на изотермах полной диссоциацией образующихся соединений при плавлении. И. В.

25116. Обменное разложение в отсутствие растворителя. Сообщение I. Четверная взаимная система из хлоридов, сульфатов и вольфраматов лития и калия. **Бергман А. Г., Кислова А. И., Посыпайко В. И.,** Ж. общ. химии, 1954, **24**, № 8, 1304—1314

Исследованы визуально-политермическим методом восемь внутренних сечений призмы состава четверной взаимной системы Li, K‖Cl, SO_4, WO_4. На основании полученных диаграмм ликвидуса этих сечений прослежены границы восьми объемов кристаллизации солей, из которых два отвечают соединениям $Li_2SO_4 \cdot K_2SO_4$ (I) и $Li_2WO_4 \cdot K_2WO_4$ (II), образующимся из исходных солей системы. Приводится состав нонвариантных точек изученных сечений. Соединения I и II являются устойчивыми. Объем кристаллизации двойных сульфатов внутри призмы состава более значителен, чем объем кристаллизации двойных ванадатов. Е. Б.

25117. Механизм «растворения» кварца в чистой воде при повышенных температурах и давлениях. **Фредериксон, Кокс** (Mechanism of «solution» of quartz in pure water at elevated temperatures and pressures. Frederickson A. F., Cox Joseph F.), Amer. Mineralogist, 1954, **39**, № 11—12, 886—900 (англ.)

Для определения растворимости кварца использовались стальные бомбы емк. 195 *см*^{3}, которые нагревались в электрич. печи сопротивления. Бомба находилась в вертикальном положении и оставалась в покое во время эксперимента. Растворимость определялась в верхней и нижней частях бомбы при давл. 300 *атм* в интервале 200—370°. После установления равновесия при 200° и 300 *атм* производился отбор пробы, после чего т-ра повышалась до достижения вновь давл. 300 *атм*. Оказалось, что «растворимость», полученная на основании проб из нижней части бомбы, больше, чем «растворимость» в верхней части бомбы. Среднее значение «растворимости» хорошо совпадает с опубликованными ранее данными (Kennedy G. C., Econ. Geol., 1950, 45, 629—653). Значительное расхождение в значениях растворимости авторы объясняют возможностью удаления из кварцевого блока крупных кусков мозаики, существование которой в кварце показано ими ранее (РЖХим, 1955, 54546). Это исключает возможность определения «абсолютных» значений растворимости кварца в воде. Таким образом, данные Кеннеди и др. подвергнуты большому сомнению. Л. Б.

25118. О гидрате хлористого калия. **Фиалков Я. А., Черногоренко В. Б.,** Докл. АН СССР, 1955, **102**, № 4, 759—762

Термич. анализом исследована система KCl—H_2O. Эвтектич. точке соответствуют — 10,76 ± 0,01° и 24,8 *г* KCl на 100 *г* H_2O. На кривых нагревания замерзших р-ров обнаружен эндотермич. эффект при —9,80°, не описанный в литературе и принадлежащий эвтектич. точке системы $KCl \cdot H_2O$— лед. Выделен в твердом состоянии и проанализирован моногидрат $KCl \cdot H_2O$. Кристаллы моногидрата обладают перламутровым блеском, плавятся при—5,30°, а в присутствии р-ра—инконгруэнтно при —8,20°. Л. Р.

25119. Растворимость селената свинца в водных растворах селенатов щелочных металлов. **Селиванова Н. М., Богуславский Р. Я.** Ж. физ. химии, 1955, 29, № 1, 128—134

Изучена растворимость в системах $PbSeO_4$ — M_2SeO_4 — H_2O (M — Li, Na, K) в интервале конц-ий M_2SeO_4 от 10^{-4} до 10^{-1} *M* при 25°. Кратко описана методика приготовления селенатов. При увеличении конц-ий M_2SeO_4 (M—Li, Na, K) растворимость $PbSeO_4$ уменьшается, стремясь к некоторому пределу. Произведение активности (*La*) при вычислении коэфф. активности (γ) по ф-ле первого приближения Дебая — Гюккеля остается постоянным лишь до $c_{M_2SeO_4} = 10^{-3}$ *M*. Расчет γ по ф-ле Дебая — Гюккеля в ее втором приближении показал, что хотя *La* и являются величинами одного порядка во всем интервале конц-ий M_2SeO_4, они заметно отклоняются от теоретич. значения. Данные хим. анализа и рентгенографич. исследования показали, что в условиях эксперимента не образуется твердых р-ров и двойных солей; однако проведенные дополнительные опыты с большей конц-ией K_2SeO_4 привели к получению твердой фазы, на рентгенограмме которой обнаружены слабые интерференционные линии, не принадлежащие $PbSeO_4$ и K_2SeO_4. Ю. З.

25120. Равновесия двойного разложения в смешанных растворителях и свободные энтальпии ионов. **Давьон** (Équilibres de double décomposition dans les solvants mixtes et enthalpies libres des ions. Davion Maurice), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 7, 751—754 (франц.)

Изучено равновесие в системе K^+, $Ca^{2+} \| Cl^-$, SO_4^{2-} в водн. аммиаке в области $0,1 < x < 0,45$ (x — мольная доля NH_3). Найдено, что содержание SO_4^{2-} в насыщ. р-ре быстро уменьшается с увеличением x и содержания хлорида. Ионы SO_4^{2-} входят в состав следующих твердых фаз: $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (I); $K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$ (II) и K_2SO_4 (III). I и III не могут совместно существовать в равновесии в присутствии р-рителя в изученном интервале x и т-ры. Равновесию $K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O + 2KCl = 2K_2SO_4 + CaCl_2 + H_2O$ соответствует $k = [Ca^{2+}] / [K^+]^2$. При $t = 20°$ и $x = 0,32$ найдена $k = 0,30$ в интервале конц-ий хлорида 0,40—3,70 M. Измерения при $x = 0,20$ и $x = 0,35$ тоже дали постоянное значение k. Найдены ур-ния $\Delta G^0 = -14,2\,x + 4,45$ *ккал/моль* при 0° и $\Delta G^0 = -13,9\;x + 5,05$ *ккал/моль* при 20°, где $\Delta G^0 = -RT \ln k$. Линейное изменение ΔG^0 с изменением x автор объясняет тем, что парц. мольные свободные энтальпии ионов также являются линейной функцией x. В. В.

25121. Растворимость гидрата окиси тория в растворах гидрата окиси натрия и хлорной кислоты при 25°. Гейер, Лейдер (The solubility of thorium hydroxide in solutions of sodium hydroxide and perchloric acid at 25°. Gayer K. H., Leider H.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 23, 5938—5940 (англ.)

Изучена растворимость гидрата окиси тория в р-рах NaOH и $HClO_4$ при 25° методом, подобным описанному ранее (Garret A. B., Heinks R. E., J. Amer. Chem. Soc., 1941, **63**, 562). Авторы считают, что возможные равновесия в водн. щел. и кислой среде следующие: $ThO(OH)_2$ (тв.) $= ThO^{2+} + 2OH^-$ (1), $ThO(OH)_2$ (тв.) $\rightleftarrows ThO(OH)^+ + OH^-$ (2), $ThO(OH)_2$(тв.)$\rightleftarrows HThO_3^- + H_2O$ (3), $ThO(OH)_2$ (тв.) $\rightleftarrows ThO_3 + 2H_2O$ (4), $ThO(OH)_2$ (тв.) $\rightleftarrows ThO(OH)^+ + H_2O$ (5), $ThO(OH)_2$ (тв.) $\rightleftarrows ThO^{2+} + 2H_2O$ (6) $ThO(OH)_2$ (тв.) $\rightleftarrows HThO_3^- + H^+$ (7), $ThO(OH)_2$ (тв.) $\rightleftarrows ThO_3^{2-} + 2H^+$ (8). Константы равновесия р-ций (3), (4), (5) и (6), равные соответственно $1,6 \cdot 10^{-6}$, $1,6 \cdot 10^{-6}$ $3,2 \cdot 10$ и $5,5 \cdot 10^4$, рассчитаны из активностей. Для коэфф. активности приняты следующие отношения: $\gamma_{HThO_3^-} / \gamma_{OH^-} = 1$; $\gamma_{ThO_3^-} / \gamma^2_{OH^-} = \gamma^3_{NaThO_3} / \gamma^4_{NaOH} = \gamma^6_{NaOH} / \gamma^4_{NaOH} = \gamma^2_{NaOH}$ (значения γ_{NaOH} получены интерполяцией из опубликованных ранее данных (Robinson R. A., Stokes R. H., Trans Faraday Soc., 1948, **45**, 612) и $\gamma_{ThO^{2+}} = \gamma^2_{H^+}$, $\gamma_{ThO(OH)^+} / \gamma_{H^+} = 1$ (γ_{H^+} вычислено из ур-ния Дебая — Гюккеля) Константы равновесия р-ций (7), (8), (1) и (2) рассчитаны по полученным значениям K_3, K_4, K_5 и K_6. Значения свободных энергий (в *кал/моль*): $\Delta F_3^0 = 7900$, $\Delta F_4^0 = 7900$, $\Delta F_5^0 = -2100$, $\Delta F_6^0 = -6500$, $\Delta F_7^0 = 27\,000$, $\Delta F_8^0 = 46,000$ $\Delta F_2^0 = 17,000$ и $\Delta F_1^0 = 32,000$. Гидрат окиси тория реагирует большей частью как основание, причем главной является р-ция (6). С. Р.

25122. Растворимость в системе $CaCO_3 - MgCO_3 - H_2O$ при различных температурах и давлениях CO_2. Янатьева О. К., Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 2, 234—237

Исследованы изотермы 0, 25, 55 и 70° растворимости доломита в воде в присутствии $CaCO_3$ и $MgCO_3$ и при парц. давлениях $p_{CO_2} \sim 1$ *атм* и 0,0012 *атм*. При 0, 25 и 55°, pH < 7 и $p_{CO_2} \sim 1$ *атм* наблюдалась конгруэнтная растворимость доломита; при pH > 7 и при 70°, а также при $p_{CO_2} \sim 0,0012$ *атм* при 25° доломит растворяется с разложением. Высказано предположение, что при $p_{CO_2} \sim 0,0012$ *атм* следует ожидать полного разложения доломита под действием воды. Е. Б.

25123. Электропроводность и вязкость в системе $H_3BO_3 - K_2SO_4 - H_2O$. Перова А. П., Ж. прикл. химии, 1955, **28**, № 6, 639—641

При 25 и 50° измерены уд. электропроводность $\varkappa$ и вязкость р-ров K_2SO_4 в интервале конц-ий 2—10 вес.% в присутствии различных кол-в H_3BO_3 (1—10 вес.%). Прибавление H_3BO_3 к водн. р-рам K_2SO_4 понижает $\varkappa$ за счет увеличения вязкости р-ра; значения $\varkappa$, исправленные на вязкость, медленно возрастают. Ю. З.

25124. О взаимосвязи между рефрактометрическими и волюметрическими показателями. Сахаров В. И., Сб. науч. тр. Иван. с.-х. ин-та, 1954, **12**, 79—89

Установленная Пульфрихом (Pulfrich C., Z. phys. Chem., 1889, **4**, 561) зависимость между объемным сжатием и контракцией преломляющей способности для смесей неэлектролитов подтверждена автором для электролитов. Автор предлагает применять рефрактометрию в качестве контрольного метода при волюметрич. исследованиях. С. Р.

25125. Термографические кривые разложения октаммино-μ-амино-μ-нитродикобальти-сульфата и дихлородиэтилендиамино-кобальти-гексахлоростибаната. Гиббонс (Thermogravimetric curves for the decomposition of octa-ammino-μ-amino-μ-nitrodicobalticsulphate and dichlorobisethylenediaminocobaltic hexachlorostibnate. Gibbons D.), J. Chem. Soc., 1953, May, 1641—1642 (англ.)

Приведены термографич. кривые осадков, указанных в заглавии и полученных при применении новых реактивов для определения сульфата (J. Chem. Soc., 1952, 4216) и сурьмы (J. Chem. Soc., 1952, 4775). В. С.

25126. Поглощение ультразвука в смесях вода-метиловый спирт. Сетте (Assorbimento ultrasonoro nelle mescolanze acqua-alcool metilico. Sette Daniele), Ricerca scient, 1955, **25**, № 3, 576—587 (итал.; рез. англ., франц., нем.)

Импульсным методом (частоты 23; 38; 53 *Мгц*) измерено поглощение ультразвука в интервале т-р от 15 до —32° в смесях вода-метиловый спирт (I) разного состава. При т-рах ниже комнатной в смеси I кривая зависимости коэфф. поглощения звука (α/ν^2, α—коэфф. поглощения, ν — частота) от состава проходит при определенном составе смеси через максимум, характерный для других спирто-водных смесей. Это подтверждает предположение, что поглощение звука при распространении ультразвуковой волны в спирто-водных смесях обусловлено нарушением молекулярной ассоциации в р-ре. В водных р-рах метилового спирта молекулярные ассоциаты, повидимому, состоят из одной молекулы спирта и трех молекул воды. Экспериментально определены коэфф. сдвиговой вязкости смесей I разного состава при —10° и вычислено поглощение, обусловленное вязкостью. Наблюдаемое поглощение значительно превосходит вычисленное с учетом вязкости. Обсуждаются различные факторы, влияющие на поглощение звука в смеси. Б. К.

25127. К вопросу об изучении соединений ароматических аминов с пропионовой кислотой. Анджелеску, Хёлски, Деметреску (Contribuţii la cunoaşterea combinaţiilor aminelor aromatice cu acidul propionic. Angelescu E., Hölszky C., Demetrescu C.), Bul. ştiiţ. Acad. R.P. Române. Sec. techn. şi chim., 1953, **5**, 65—76 (рум.; рез. русс., франц.)

Рассмотрены физ.-хим. свойства (зависящие от свободного межмолекулярного пространства) двойных жидких систем из пропионовой к-ты и метиланилина, этиланилина, диметиланилина, диэтиланилина. Отклонения от аддитивности, наблюдаемые для всех свойств

(мол. объем, уменьшение объема, вязкость, поверхностное натяжение, парахор, показатель преломления и др.), указывают на образование молекулярных соединений. Молекулярные отношения к-та : амин, отвечающие максимуму отклонений, изменяются в зависимости от характера компонента и свойства и не могут служить основанием для колич. определения ф-л соединений. Однако эти отношения показывают, что на одну молекулу амина приходится несколько молекул к-ты. Сравнение свойств систем с пропионовой, масляной и муравьиной к-тами подтверждает гипотезу, что в случае муравьиной к-ты соединение обладает гетерополярным характером, а в двух других — скорее гомеополярным. Н. Е.

25128. **Растворимость трехфтористого бора в бензоле и толуоле. Уилер, Китинг** (Solubility of boron trifluoride in benzene and toluene. Wheeler Charles M., Jr, Keating Hugh P.), Phys. Chem., 1954, 58, № 12 1171—1172 (англ.)

Растворимость BF_3 в бензоле (I) и толуоле (II) определена с помощью описанного ранее прибора (Lannung A., J. Amer. Chem. Soc., 1930, 52, 68) при пяти т-рах в интервале 20—50°. Результаты представлены как в виде коэфф. растворимости Оствальда, так и в виде мольных долей растворенного BF_3 при его парц. давлении, равном 1 *атм*. По ранее опубликованному ур-нию (O'Brien S. J., J. Amer. Chem. Soc., 1941, 63, 2709) рассчитаны теплоты растворения ΔH BF_3 в I и II, равные соответственно — 691 и — 792 *кал/моль*, и изменение энтропии р-ров $\Delta S = -14{,}96$ энтр. ед. для обоих р-ров. Описанным ранее методом (Uhlig H. M., J. Phys. Chem., 1937, 41, 1215) рассчитаны энергия взаимодействия E BF_3 — I и BF_3 — II и эффективный радиус r молекул BF_3 в р-рах. В предположении, что E и r одинаковы для обоих р-ров, найдено для 20°: $r = 2{,}03$ Å, $E = 1890$ *кал/моль*. С помощью ур-ния Гильдебранда (Hildebrand «The Solubility of Non-Electrolytes», 3 rd Ed., Reinhold Publ. Corp., New York, 1950, 244) рассчитаны параметры растворимости BF_3 в I и II при 25°, равные 6,62 и 6,53, соответственно. И. С.

25129. **Микроскопическое исследование бинарных систем из карбоновых кислот с длинными нормальными и изомерными цепями. Сидов** (A microscopic investigation of binary systems of long normal and *iso*-chain carboxylic acids. Sydow Erik von), Acta chem. scand., 1954, 8, № 9, 1513—1518 (англ.)

Описанным ранее методом (Kofler L., Kofler A., Mikromethoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische, Innsbruck, 1948) изучены бинарные системы из нормальных и изомерных карбоновых к-т с числом атомов углерода 14, 15, 16, 17, 18, 20, 25, 26. В согласии с опубликованной ранее работой (Weitkamp A. W., J. Amer. Chem. Soc., 1945, 67, 447) найдено, что изомерные к-ты с числом атомов углерода 16 и более образуют молекулярные соединения с нормальными к-тами, имеющими на 2, 4, 5, 6 атомов углерода меньше. Отмечено, что при числе атомов углерода в изомерной к-те 15 и менее соединение не образуется; по мнению авторов, это обусловлено сравнительно сильным влиянием карбоксильной группы в коротких цепях. Намечены некоторые закономерности в образовании инконгруэнтно и конгруэнтно плавящихся соединений в указанных системах, а также закономерности в положении эвтектич. точек между промежуточной фазой и одним из компонентов системы. И. С.

25130. **Поверхностное натяжение трехкомпонентных систем. Манакин Б. А.**, Тр. Одесск. ун-та, Сб. хим. фак., 1953, 3, 53—60

Методом максим. давления газовых пузырьков изучено поверхностное натяжение (γ) систем: 1) вода + + *н*-масляная к-та (I), 2) вода + I + $NaNO_3$, 3) вода + I + KNO_3, 4) вода + I + CH_3COONa, 5) вода + + I + C_3H_7COONa при 20 и 30° в зависимости от конц-ий I и соли при различных соотношениях конц-ий к-ты и соли. Для всех тройных систем отмечена буферная точка (Семенченко В. К., Ж. прикл. физ., 1930, 7, 4, 81), в которой γ в некоторых пределах не зависит от конц-ии соли. Прибавление солей к р-ру I выше определенной конц-ии вызывает резкое падение γ последнего; наибольшее действие оказывает C_3H_7COONa, затем $NaNO_3$, KNO_3, CH_3COONa. И. С.

25131. **Трехкомпонентная система бензальдегид — вода — уксусная кислота. Эймелл, Титс** (The three-component system benzaldehyde — water — acetic acid. Amell Alexander R., Teates Thomas), J. Phys. Chem., 1955, 59, № 3, 285 (англ.)

Изучена взаимная растворимость в системе бензальдегид — вода — уксусная к-та при т-рах 15, 25 и 40°. Н. П.

25132. **Распределение HNO_3 между водой и тремя органическими растворителями. Кой** (The partition of HNO_3 between water and three organic solvents. Kooi J.), Recueil trav. chim., 1955, 74, № 2, 137—142 (англ.)

Экспериментально определено распределение HNO_3 между водой и диэтиловым эфиром (I), метилбутилкетоном (II), дибутиловым карбитолом (III) при 25° в области конц-ий HNO_3 от 1 до 10 н. Диаграммы μ (μ—кол-во HNO_3 в слое органич. р-рителя/кол-во HNO_3 в слое H_2O; α — конц-ия HNO_3 в *моль/л* в слое органич. р-рителя/конц. HNO_3 в *моль/л* в слое H_2O) и α, как функции конц-ий HNO_3, представляют кривые, плавно возрастающие с увеличением конц-ии в случае H_2O — II; в случае H_2O — I и H_2O — III наклон кривых изменяется при конц-иях 6,68 н. и 6 н. HNO_3, соответственно. Н. Е.

25133 Д. **Исследование вязкости жидкостей и их насыщенных паров. Халилов Х. М.** Автореф. дисс. докт. физ.-матем. н., МГУ, М., 1955

25134 Д. **Унос веществ с паром из кипящих водных растворов электролитов, содержащих неорганические коллоиды. Чен Н. Г.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Новочеркас. политехн. ин-т, Новочеркасск, 1955

25135 Д. **Измерения давления пара хлоридов Cs, Rb и K и сублимация в вакууме их двойных смесей. Вернер** (Tensionsmessungen von Cäsium-, Rubidium- und Kaliumchlorid und Hochvakuumsublimation ihrer binären Gemische. Werner Walter. Diss. techn. Wiss. ETH, Zürich, 1955), Schweiz. Buch, 1955, B55, № 4, 179 (нем.)

См. также: Фазовые переходы 24843, 24892, 24894, 24895, 24912, 24917, 26464. Термохимия 24814, 25178, 25300, 25302. Термодинамика: кристаллов 24948, 24971; жидкостей и газов 24812, 27922. Ур-ния состояния 25011, 25050, 25052. Равновесия 25150, 25497, 25526. Физ.-хим. анализ систем: неорганич. 25154, 25244, 25407, 26388, 26465; органич. 25170, 25401, 25409. Приборы и методы 26115—26119, 26121, 26122, 26309. Др. вопр. 24813, 24815, 24816, 24923, 25243, 25250, 25251, 25375, 25389, 25412, 27937, 27939, 27947, 27948

КИНЕТИКА. ГОРЕНИЕ. ВЗРЫВЫ. ТОПОХИМИЯ. КАТАЛИЗ

25136. **Метод кондуктометрии в химической кинетике. Фиренс, Аллё, Ханнарт** (La méthode conductométrique en cinétique chimique. Fierens P. J. C., Halleux A., Hannaert H.), Bull. Soc. chim. belges, 1955, 64, № 5—6, 191—202 (франц.)

Для установления точности кондуктометрич. метода для кинетич. исследований изучены р-ции обмена и сольволиза некоторых алифатич. и ароматич. галогенидов в разных р-рителях указанным методом. Преимущества метода следующие: измерения очень просты и их можно производить каждые 5 сек., что дает возможность следить за быстро протекающими р-циями; конц-ии могут быть очень малыми; метод обладает большей точностью по сравнению с объемным, ошибка измерения составляет ~3%. Дано описание аппаратуры и ячейки для определ. электропроводности. М. Л.

25137. **Применение статистики к кинетике реакций.** **Мак-Брайд, Вилларс** (An application of statistics to reaction kinetics. McBride W. R., Villars D. S.), Analyt. Chem., 1954, **26**, № 5, 901—904 (англ.)

Применение статистич. методов для оценки точности определ. кинетич. констант из опытных данных. Х. Б.

25138. **Ангармоничность и мономолекулярные реакции.** **Тредгольд** (Anharmonicity and monomolecular reactions. Tredgold R. H.), Proc. Phys. Soc., 1955, **A68**, № 10, 920—923 (англ.)

Рассмотрение мономолекулярного распада методом малых колебаний недостаточно, поскольку еще до разрыва связи существенную роль играет ангармоничность молекулярных колебаний, ведущая к интенсивному обмену энергией между различными нормальными колебаниями. Ангармоничность снимает вырождение частот, устраняя различие в трактовке мономолекулярного распада симметричных и несимметричных молекул. При высоких давлениях обмен энергии между нормальными колебаниями не изменяет скорости распада, при низких давлениях этот эффект становится существенным. В качестве модели рассмотрено коллинеарное движение трех связанных точек с равными массами. В потенциальной энергии сохранены четвертые степени координат. Точное решение задачи дается в эллиптич. функциях. Е. Н.

25139. **Полуэмпирическое изучение активного комплекса H_2Cl с помощью р-ций с изотопами водорода.** **Бигелейзен, Вульфсберг** (Semiempirical study of the H_2Cl transition complex through the use of hydrogen isotope effects. Bigeleisen Jacob, Wolfsberg Max), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 8, 1535—1539 (англ.)

Методом малых колебаний рассмотрен линейный и треугольный активированный комплекс H_2Cl и связь его формы со скоростями р-ции: $H_2 + Cl \rightarrow HCl + H$; $HT + Cl \xrightarrow{k_1} TCl + H$; $HT + Cl \xrightarrow{k_2} HCl + T$. Частоты деформационных колебаний предполагаются малыми и их вклад в величину k_2/k_3 выражается малой поправкой $(h_c/kT)^2(\omega_H^2 - \omega_T^2)/24$. Отношение колебательных функций состояний комплексов H_2Cl, HTCl, HDCl вычислено только с учетом разницы в кинематич. коэфф. и формы комплекса. Для р-ций, идущих через треугольный активированный комплекс, получено совпадение между вычисленным и экспериментально определенным отношением колебательных функций состояний. Растягивающие частоты для линейного и треугольного комплекса вычислены из известных отношений скоростей р-ций H_2 и HT с Cl при 0°. Эти данные вместе с поправкой на туннельный эффект дают возможность вычислить относительную скорость р-ции при любой т-ре. Такое вычисление обнаруживает хорошее согласие с опытными данными для молекул H_2, HT и HD. Е. Н.

25140. **Диффузия и химические реакции. I. Метод решения уравнения с заданной граничной концентрацией.** **О'Салливан** (Diffusion and simultaneous chemical reactions: I. A method for solving the equations of some systems in which a fixed concentration exists at a boundary. O'Sullivan D. G.), Bull. Math. Biophys., 1955, **17**, № 2, 141—153 (англ.)

Рассматривается метод решения ур-ния $\partial c/dt = D\Delta c - kc + \Sigma_{n=0}^{m} m_n t^n$, описывающего процесс диффузии и р-ции первого порядка с мощностью источников, представленных в виде полинома от времени. Решение ур-ния относительно c с начальными условиями $c = c_0$ при $t = t_0$ и граничным условием, принимающим во внимание непрерывную диффузию через стенку. Решение задачи для сферы с данной начальной конц-ией и учетом соответствующих граничных условий может описывать процесс диффузии O_2 в красный кровяной шарик и р-цию с гемоглобином. Е. Н.

25141. **Трактовка реакций изотопного обмена со сложными механизмами.** **Маркус** (Treatment of isotopic exchange reactions having complex mechanisms. Marcus R. A.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 6, 1107—1112 (англ.)

Предложен метод определения зависимости R — общей константы (первого порядка) изотопного обмена (Harris G. M., Trans. Faraday Soc., 1951, **47**, 716), от констант скоростей элементарных ступеней р-ции. Если обозначить символом A^* конц-ию атомов α, не перешедших ко времени t в молекулы типа В, то $R/\bar{a} = -1/A^*\, dA^*/dt$, где a — конц-ия молекул типа А. При анализе ранее изученной р-ции $B_2H_6 + D_2$ автор вывел, исходя из ранее предложенного механизма (РЖХим, 1955, 7174), выражение: $R = k_2 b^{3/2}(k_1/6k_{-1})^{1/2}/(2k_2k_3 + b/\bar{a})$. ($k_1$ и k_{-1} — константы прямой и обратной р-ции $B_2H_6 \rightleftarrows 2BH_3$, k_2 и k_3 — константы р-ции $BH_3 + HH^* \rightarrow BH_3^* + H_2$ и $BH_3^* + B_2H_6 \rightarrow B_2H_6 + BH_3$, a — конц-ия H_2 и b — конц-ия B_2H_6). Линейная зависимость $b^{3/2}/R$ от b/a и пропорциональность между R и a при малых a подтверждаются опытными данными. Графически определено отношение $k_3/k_2 \approx 0{,}25$ при 55°. Энергия активации суммарной р-ции обмена равна 20,4 *ккал/моль* при $a \gg b$. Высказано предположение, что дейтерирование B_2H_6 протекает гомогенно, а тормозящее влияние CO_2 и N_2 связано с образованием ими продуктов присоединения с BH_3. При анализе р-ции $B_2D_6 + B_2H_6$ типом А предполагаются молекулы с меченым атомом водорода среди четырех крайних атомов водорода диборана, а типом В — молекулы с меченым водородом, связывающим оба атома бора в диборане. За переходом молекул типа А в молекулы типа В следили спектрофотометрич. путем. Для скорости исчезновения полосы поглощения при 974 *см*$^{-1}$ выведено выражение: $k = k_3(k_1/k_{-1})^{1/2}(B_2H_6)^{1/2}/2$. Пропорциональность между k и $(B_2H_6)^{1/2}$ подтверждена на опыте. Также подтверждено и следующее из выведенных ф-л равенство энергий активации дейтерирования и самодейтерирования B_2H_6. Однако абс. величина $k_3(k_1/k_{-1})^{1/2}$, рассчитанная на основании данных по р-ции самодейтерирования, в несколько сот раз выше той же величины, рассчитанной на основании данных по р-ции дейтерирования. Рассматриваются возможные причины этого расхождения, среди других — изотопные эффекты, не учитываемые описанным методом. Б. К.

25142. **Кинетика реакций изотопного обмена.** **Бантон, Крейг, Халеви** (The kinetics of isotopic exchange reactions. Bunton C. A., Craig D. P., Halevi E. A.), Trans. Faraday Soc., 1955, **51**, № 2, 196—204 (англ.)

Дан вывод ур-ния для скорости обмена меченого атома X* между AX_n и BX_m по ассоциативному механизму. При выводе предполагается, что скорость, с которой атом отрывается от молекулы или присоединяется к ней, не зависит от изотопного состава остающейся молекулы. При малой степени обогащения мо-

лекул мечеными атомами полученное ур-ние сводится к кинетич. ур-нию первого порядка. Аналогичным образом рассмотрена кинетика обмена X^* между AX_n и X по диссоциативному механизму. Ур-ние для скорости обмена по диссоциативному механизму отличается от ур-ния для скорости обмена по ассоциативному механизму коэфф., являющимся функцией изотопного обогащения и отношения коэфф. скорости рекомбинации. При низкой степени изотопного обогащения оно также сводится к р-ции первого порядка. Отклонения от кинетики р-ции первого порядка в тех случаях, когда степень обогащения не превышает 10%, составляют величину, соизмеримую с ошибками опыта. С. Ж.

25143. **Дейтерный изотопный эффект. Уайберг** (The deuterium isotope effect. Wiberg K. B.), Chem. Revs, 1955, 55, № 4, 713—743

Обзор. Библ. 241 назв. Х. Б.

25144. **О химизме пределов по давлению, наблюдающихся при самовоспламенении газовых смесей. Гал** (Megjegyzések gázelegyek öngyulladási nyomáshatárárainak kemizmusához. Gál Dezsö), Magyar kèm. folyóirat, 1955, 61, № 7, 198—206 (венг.; рез. англ.)

Изложение теории первого, второго и третьего пределов цепного воспламенения газовых смесей. Э. Б.

25145. **«Цепные реакции» и «порядок реакции» в системах, не подвергающихся действию света. Абель** («Kettenreaktion» und «Reaktionenfolge» in unbelichtetem System. Abel E.), Österr. Chem.-Ztg, 1955, 56, № 21-22, 305—308 (нем.)

25146. **Методы получения констант скорости для реакций порядка $^1/_2$ и смешанного $^1/_2 + 1$ порядка, изученных манометрически. Де-Тар** (Methods of obtaining rate constants for reactions of half order and of mixed half plus first order followed manometrically. DeTar DeLos F.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 7, 2013—2015 (англ.)

Рассматриваются методы вычисления констант скоростей р-ций, кинетика которых изучается манометрически и описывается ур-нием $dp/dt = k_1(p_\infty - p) + k_{1/2}(p_\infty - p)^{1/2}$, где p и p_∞ — текущее давление и давление в конце процесса. Г. К.

25147. **Исправление к статье: «Замечание о кинетике унитарных процессов». Райс** (Erratum., Rice Stuart), J. Chem. Phys., 1954, 22, № 4, 765 (англ.) К РЖХим, 1955, 48486.

25148. **Исследование кинетики реакции фтора с двуокисью хлора. Аймонино, Сикре, Шумахер** (Estudio cinético de la reacción $F_2+2ClO_2 = 2FClO_2$. Aymonino P. J., Sicre J. E., Schumacher H. J.), An. Asoc. quim. argentina, 1955, 43, № 1, 26—54 (исп.; рез. нем.)

Исследована кинетика р-ции $F_2 + 2ClO_2 = 2FClO_2$ в интервале т-р от —46 до —26° и общем давл. 50—500 *мм* рт. ст. (макс. давл. F_2 120 и ClO_2 85 *мм* рт. ст.), протекающей по схеме $F_2 + ClO_2 = FClO_2 + F$ (1), $F + ClO_2 + R = FClO_2 + R$ (2), $F + F + R = F_2 + R$ (3), F→стенка $= {}^1/_2\, F_2$ (4) (R — атом или радикал) в сосудах из стекла пирекс и викор с различным соотношением поверхности S к объему V. В сосудах с большим отношением S/V практически протекают только р-ции (1) и (4). Р-ция (1) гомогенная бимолекулярная газовая р-ция с энергией активации $8{,}0 \pm 0{,}5$ *ккал/моль* и стерич. фактором 10^{-4}; зависимость константы скорости k_1 от т-ры выражается ур-нием $k_1 = 1{,}3 \cdot 10^{10} \exp(-8000/RT)$ $см^3 моль^{-1} сек^{-1}$. В сосудах с малым значением S/V приобретает значение р-ция (2), соответственно увеличивая скорость суммарной р-ции, особенно при высоких конц-иях ClO_2. Ее энергия активации равна $4{,}1 \pm 1{,}5$ *ккал/моль*. Р-ция (3) в исследованных условиях не имеет значения. Р-ция (4) имеет значение при больших величинах S/V. В. Щ.

25149. **Кинетика и механизм разложения уксусного и пропионового альдегидов в газовой фазе. Никлоз** (Cinétique et mécanisme de décomposition des aldéhydes acétique et propionique gaseux (suite et fin). Niclause Michel), Rev. Inst. franç pétrole, 1954, № 7, 327—366, 9, № 8, 419—448 (франц.)

Обзор. Библ. 22 назв. Х. Б.

25150. **Изотопные эффекты C^{14}. Часть 1. Обмен в системах: бикарбонат-ион — комплексные карбонато-кобальти-ионы. Часть 2. Обмен между окисью углерода и фосгеном. Странкс** (C^{14} isotope effects. Part I. The bicarbonate ion — carbonatocobaltic complex exchange systems. Part 2. The carbon monoxide/phosgene exchange. Stranks D. R.), Trans. Faraday Soc., 1955, 51, № 4, 492—504 (англ.)

Часть 1. Изучалась константа равновесия изотопного обмена между $HC^{14}O_3^-$ и комплексными ионами кобальта: $Co(NH_3)_4CO_3^+$ (I), $Co(En)_2CO_3^+$ (II) и $Co(NH_3)_5 \times CO_3^+$ (III). Константа равновесия K определялась как отношение равновесной уд. активности C^{14} в комплексных карбонатных ионах к общей уд. активности свободных карбонатов. При 273°К K равно для II $0{,}9810 \pm 0{,}0053$, для III $1{,}000 \pm 0{,}0055$, для I $0{,}8746 \pm 0{,}0057$. Теплоты р-ции (*кал/моль*) равны соответственно для II — $36{,}9 \pm 9{,}3$, для III $-0{,}1 \pm 3{,}2$, для I 140 ± 25. Значение $K \approx 1$ для III сохраняется при изменении конц-ии реагирующих в-в и изменении т-ры от 0° до 25°. Автор предполагает следующую схему протекания р-ций обмена. Первая стадия р-ций одинакова для I и II, но отлична для III. $Co(NH_3)_4CO_3^+ + H_3O^+ \rightleftarrows Co(NH_3)_4HCO_3 \cdot H_2O^{2+}$ $Co(En)_2CO_3^+ + H_3O^+ \rightleftarrows Co(En)_2\text{-}HCO_3 \cdot H_2O^{2+}$ $Co(NH_3)_5CO_3 + H^+ \rightleftarrows Co(NH_3)_5HCO_3^{2+}$. Наличие изотопного эффекта в системах I и II и отсутствие его в III объясняется автором различием в протекании первичной равновесной гидратации ионов. Далее р-ция протекает одинаково для I, II и III по двум направлениям: ионному (преимущественно при высокой конц-ии карбонатных ионов), напр. для I: $Co(NH_3)_4HCO_3 \cdot H_2O^{2+} + HC^{14}O_3^- \rightleftarrows Co(NH_3)_4HC^{14}O_3 \cdot H_2O^{2+} + HCO_3^-$, и через стадию гидратации (при низкой конц-ии карбонатных ионов), напр. для I: $Co(NH_3)_4 \times HCO_3H_2O^{2+} + H_2O \rightleftarrows Co(NH_3)_4(H_2O)_2^{3+} + HCO_3^-$; $Co(NH_3)_4 \times (H_2O)_2^{3+} + HC^{14}O_3 \rightleftarrows Co(NH_3)_4HC^{14}O_3H_2O^{2+} + H_2O$. Последняя стадия р-ции одинакова для I и II и отлична для III; $Co(NH_3)_4HC^{14}O_3 \cdot H_2O^{2+} \rightleftarrows Co(NH_3)_4C^{14}O_3^+ + H_3O^+$; $Co(NH_3)_5HC^{14}O^{2+} \rightarrow Co(NH_3)_5C^{14}O_3^+ + H^+$. Так как K не зависит от конц-ии реагирующих в-в, изотопный эффект ионной р-ции и р-ции, протекающей через стадию гидратации, одинаковы. Изотопный эффект определяется только изотопным эффектом скорости р-ции (для I): $Co(NH_3)_4HCO_3 \cdot H_2O^{2+} \rightarrow Co(NH_3)_4CO_3^+ + H_3O^+$. На основании полученных равновесных констант обмена выведены приблизительные значения силовых констант для координированной карбонатной группы в трех комплексах. Небольшие различия в значениях силовых констант для трех комплексов ведут к большой разнице в значении изотопного эффекта обмена.

Часть 2. Изучалась р-ция изотопного равновесия $C^{14}O + COCl_2 \rightleftarrows CO + C^{14}OCl_2$ в интервале т-р 10—500°. Процесс проводился фотохимически или термически. Равновесие считалось достигнутым по прошествии не менее 10 периодов полуобмена. Измерение активностей $C^{14}O$ и $C^{14}OCl_2$ проводилось двумя независимыми методами: в ионизационной камере и торцевым счетчиком.

Константа изотопного равновесия ε теоретически вычислялась по соответствующим функциям распределения Q:

$$\varepsilon = (Q^{14}_{COCl_2} / Q_{COCl_2}) / (Q^{14}_{CO} / Q_{CO}).$$

В интервале т-р 273,16—773,16° К вычисленные значения ε монотонно изменяются от 1,1078 до 1,0085. Найденные экспериментально двумя независимыми методами значения ε хорошо согласуются друг с другом и незначительно отличаются от вычисленных. Теплота р-ции ΔH (*кал/моль*) определялась из ур-ния $\lg \varepsilon = -2{,}303\,(\Delta H / RT) + \text{const}$. В интервале 30—60° $\Delta H = -(99{,}4 \pm 4{,}7)$ (измерения в ионизационной камере) и $-(101{,}0 \pm 4{,}2)$ (измерения счетчиком), что хорошо совпадает с теоретически вычисленным значением 98,9 *кал/моль*. Р. К.

25151. О поведении щелочных растворов перманганата. Абель (Über das Verhalten alkalischer Permanganatlösung. Abel E.), Monatsh. Chem., 1955, **86**, № 3, 461—469 (нем.)

На основании рассмотрения многочисленных литературных данных автор приходит к выводу, что механизм поведения щел. р-ров перманганата остается неясным во многих деталях. А. Р.

25152. Кинетика реакции разложения перекиси водорода при участии каталазы. Иванова Л. А., Биохимия, 1955, **20**, № 3, 272—285

Исследована кинетика разложения H_2O_2 (5—190 *ммоль/л*) при разведении препарата каталазы от 1 : 50 до 1 : 800. Начальная скорость разложения H_2O_2 пропорциональна конц-ии фермента и возрастает с увеличением конц-ии H_2O_2, проходя через максимум. Автор считает, что падение скорости р-ции при больших конц-иях H_2O_2 вызвано инактивацией каталазы в процессе взаимодействия ее с H_2O_2. Автор отмечает, что полученные результаты не согласуются с кинетич. ур-ниями Н. И. Кобозева (Ж. физ. хим., 1941, **15**, 882) и П. В. Афанасьева (Изв. АН СССР, сер. биол., 1949, **3**, 253) и согласуются с ур-нием Михаэлиса — Ментена (в определенном интервале конц-ий H_2O_2). Л. Б.

25153. Стабилизация растворов перекиси водорода при помощи геля α-оловянной кислоты. Краузе, Борковский (O stabilizacji roztworów nadtlenku wodoru przy pomocy żelu kwasu α-cynowego. Krause A., Borkowski B.), Przem. chem., 1954, **10**, № 8, 392—396 (польск.)

Установлено, что гель α-оловянной к-ты (I) является хорошим стабилизатором р-ров H_2O_2 (II) различной конц-ии в пределах т-р 15—80°. Достаточным кол-вом катализатора является 5 *мг* SnO_2 на 1 *л* р-ра. Предельное кол-во I, проявляющее еще некоторое стабилизирующее действие, равно 0,5 *мг/л*. Исследовано влияние pH, при котором осаждался I, на его свойства как стабилизатора. Распад II определялся газометрически и манганометрически. Водн. р-ры II, сохраняемые в стеклянных сосудах, медленно разлагаются вследствие растворения миним. кол-в стекла, вызывающих щел. р-цию р-ра. Ионы OH^- проявляют автокаталитич. влияние на распад II по р-ции: II $\rightleftarrows H^+ + HO_2^-$; $H^+ + OH^- \rightleftarrows H_2O$; $2HO_2^- \rightarrow O_2 + 2OH^-$ и т. д. I как кислое амфотерное в-во адсорбирует ионы OH^- и тем самым стабилизирует II. W. Wolfram

25154. О системе перекись водорода — иод — иод-ион (Краткое сообщение). Абель (Über das System Wasserstoffsuperoxyd, Jod, Jodion. (Kurze Mitteilung). Abel E.), Monatsh. Chem., 1955, **86**, № 3, 534—536 (нем.)

Автор считает, что брутто-реакции в системе H_2O_2—J^- складываются из р-ций радикалов: $H_2O_2 + J^- \rightarrow J + OH^- + OH \rightarrow J^+ + 2OH^-$; $J_2 \rightleftarrows J^+ + J^-$; $J^+ + HO_2^- \rightarrow J + HO_2 \rightarrow J^- + H^+ + O_2$; $J^+ + O_2^{2-} \rightarrow J + O_2^- \rightarrow J^- + O_2$ и приходит к ур-нию: $d(O_2)/d(J_2) = [k_1(H_2O_2)(J^-) + (J_2)] / [k_2(H^+)^2(J^-)^2 - (J_2)]$. Н. П.

25155. Кислотный катализ при термическом разложении нитрата аммония. Вуд, Уайз (Acid catalysis in the thermal decomposition of ammonium nitrate. Wood Bernard J., Wise Henry), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 4, 693—696 (англ.)

Р-ция термич. разложения NH_4NO_3 (I) в интервале т-р 443—553° К протекает в жидкой фазе и является автокаталитической, причем скорость ее пропорциональна произведению массы соли на конц-ию HNO_3 (промежуточный продукт разложения I). Энергия активации равна 31,4 *ккал/моль*. Наблюдалось торможение разложения во времени при больших добавках HNO_3 перед р-цией. Тормозящее действие добавок NH_3 (10—100 *мм* рт. ст.) авторы относят на счет нейтр-ции аммиаком катализатора (HNO_3). Набивка реакционного сосуда стеклянной ватой также оказывает тормозящее действие, что объясняется гетерог. характером разложения катализатора. Предлагается механизм превращения: $NH_4NO_3 \rightarrow NH_3 + HNO_3$, $H^+ + NH_4NO_3 \rightarrow [NH_2NO_2] + H_3O^+$, $[NH_2NO_2] \rightarrow N_2O + H_2O$. Г. К.

25156. О самопроизвольном разложении гипохлорита кальция в водном растворе. Прокопчик А. Ю., Ж. физ. химии, 1955, **29**, № 6, 1020—1026

Самопроизвольное разложение $Ca(ClO)_2$ в щел. р-ре в интервале 40—70° в отсутствие твердой фазы (взвеси $Ca(OH)_2$) протекает как р-ция 2-го порядка; при наличии твердой фазы порядок р-ции понижается до 1,5—1,7. Энергия активации разложения 26,5 *ккал/моль*. Д. Т.

25157. Кинетика автоокисления хлористой меди в растворе соляной кислоты. Нор (Kinetics of the autoxidation of cuprous chloride in hydrochloric acid solution. Nord Hakon), Acta chem. scand., 1955, **9**, № 3, 430—437 (англ.)

Кинетика автоокисления (АО) Cu^+ в водн. р-рах $HCl + NaCl$ в струе $O_2 + N_2$ изучалась путем определения Cu^+ титрованием Fe^{3+} с последующим перманганатометрич. определением Fe^{2+} по ходу р-ции. Скорость АО s пропорциональна $[O_2]$ и $[Cu^+]$ и растет с увеличением $[H^+]$, причем $1/s$ линейно зависит от $1/[H^+]$ при $[H^+] \geqslant 0{,}1$ н. Стационарная конц-ия O_2 в р-ре определяется как скоростью растворения O_2, так и скоростью р-ции. Кинетич. закономерности согласуются (при $[H^+] \geqslant 0{,}1$ н.) с процессами: $(O_2)_{газ} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} (O_2)_{жидк}$; $O_2 + Cu^+ \overset{k_2}{\rightleftarrows} CuO_2^+$; $CuO_2^+ + H^+ \rightarrow Cu^{2+} + HO_2$, за которыми следует ряд быстрых стадий окисления Cu^+ при участии радикала HO_2. $k_2 = 250$ моль$^{-1}$ сек$^{-1}$ (25°) и энергия активации $E_2 \approx 12{,}0$ *ккал/моль*. Г. К.

25158. Диэлектрическое изучение автоокисления этилсорбината. Волц, Ригг (A dielectric study of the autoxidation of ethyl sorbate. Voltz Sterling E., Rigg M. Wesley), J. Phys. Chem., 1954, **58**, № 7, 537—541 (англ.)

Изучена кинетика автоокисления этилсорбината (I) при т-рах от 30 до 90° путем измерения диэлектрич. постоянной D по ходу р-ции. Кривая изменения D со временем сходна с кривыми, полученными путем измерения поглощения O_2 (литературные данные). Изменение емкости системы линейно зависит от кол-ва поглощенного O_2. Установлено, что на начальных стадиях р-ции автоокисление имеет первый порядок по изменению емкости, причем мономолекулярная константа скорости $k = 0{,}0012$ час$^{-1}$ при 45° и энергия активации $E = 22{,}5$ *ккал*. В дальнейшем устанавливается стационарная скорость, причем при 45° она равна 2,13 *μμf/час*, и соответствующая $E = 15{,}7$ *ккал*.

моль. Конц-ия перекиси в начальной стадии р-ции проходит через максимум. Аналогично проходит окисление **I** в бензоле и лед. уксусной к-те. Добавка перекиси бензола ускоряет р-цию, а добавка 2,5-ди-*t*-бутил гидрохинона замедляет ее, что доказывает, что р-ция идет с участием свободных радикалов. По отсутствию в жидкой фазе альдегидов и кетонов сделан вывод, что O_2 атакует в **I** положение 1,4 с образованием устойчивой циклич. перекиси. При высоких т-рах увеличивается кол-во ацетальдегида, что, по мнению авторов, связано с р-цией O_2 в положении 3,4, приводящей к разрыву углеродной цепи в этом положении. Б. З.

25159. Скорость реакции персульфата калия с диэтаноламином. Богданян Э. М., Сб. студ. науч. тр. Ереванск. ун-та, 1955, № 7, 43—47

Изучалась р-ция персульфата калия (**I**) с диэтаноламином (**II**) в водн. р-ре NaOH при pH 14, одинаковых конц-иях **I** и **II**, равных 0,02 *M*, и т-ре 20°. Кол-во непрореагировавшего **I** определялось иодометрич. методом. **II** более реакционноспособен по отношению к **I**, чем дибутиламин (Чалтыкян О. А., Атанасян Е. Н., Науч. тр. Ереванск. ун-та, 1952, **36**, 29). Расход **I** во времени описывается S-образной кривой. Обсуждаются возможные причины самоускорения р-ции. Т. Г.

25160. Кинетика и механизм взаимодействия перекиси бензоила со вторичными аминами. Чалтыкян О. А. В сб.: Вопр. хим. кинетики, катализа и реакционной способности. М., Изд-во АН СССР, 1955, 354—359

Скорость р-ции перекиси бензоила (**I**) с диэтиловым (**II**) дипропиловым, диизобутиловым, дибутиловым (**III**) аминами и пиперидином в разб. р-ре $(C_2H_5)_2O$ при 20° уменьшается с удлинением цепи углеводородного остатка в амине и резко увеличивается при замыкании цепи радикала в кольцо (пиперидин). Порядок р-ции зависит от конц-ии реагентов и природы р-рителя (в разб. р-рах р-ция подчиняется ур-нию второго порядка). Энергия активации *E* р-ции **I** с **II** 10,4, с **III** 15 *ккал/моль*. Порядок р-ции **I** с дифениламином (**IV**) в р-рах $(CH_3)_2CO$ и $(C_2H_5)_2O$ равен 1,6 относительно **I** и ~0,6 относительно **IV**. При р-ции **I** с **IV** образование свободного радикала $(C_6H_5)_2N\cdot$ доказывается цветной р-цией с H_2SO_4, а также по поглощению NO. *E* для р-ции поглощения NO равно 12 *ккал/моль*. Обнаружено самоторможение р-ции **I** с **II** в р-рах $(CH_3)_2CO$ и отсутствие торможения в р-ре $(C_2H_5)_2O$. Полученные данные авторы считают доказательством радикально-цепного механизма, первичным актом которого является бимолекулярное взаимодействие **I** с амином. Суммарный порядок р-ции зависит от относительной активности возникших в результате элементарных актов свободных радикалов. Влияние р-рителя связано, по мнению авторов, с его кислотно-основными свойствами (взаимодействие с образующейся при р-ции бензойной к-той, изменяющей активную конц-ию амина), характером его взаимодействия со свободными радикалами и молекулами реагирующих компонентов. Р. М.

25161. Распад α,α'-динитрила азоизомасляной кислоты в растворе. Бевингтон (The decomposition of α,α'-azoisobutyronitrile in solution. Bevington J. C.), J. Chem. Soc., 1954, Nov., 3707—3712 (англ.)

Определены выходы динитрила тетраметилянтарной к-ты (**I**) и нитрила изомасляной к-ты (**II**), образующихся при распаде α,α'-динитрила азоизомасляной к-ты (**III**), меченного C^{14}, в р-рах C_6H_6, CCl_4 и $C_6H_5CH_3$ (конц-ия 15 *мг/мл*) при 60 и 110°. Выделение **I** и **II** производилось с применением метода изотопного разбавления. Природа р-рителя, а также O_2 заметно не влияют на выход **I** и **II**. Выход **I** (при глубине распада **III** ~25%) составляет 30—40% от кол-ва распавшегося **III**; при глубине распада >50% выход **I** возрастает до 60—90%. Выход **II** проходит через максимум при 50% распавшегося **III**. Авторы делают следующие выводы: радикалы $(CH_3)_2(CN)\dot{C}$, образующиеся при распаде **III**, не отрывают атом H от р-рителя и **III**. **II** образуется путем диспропорционирования: $2(CH_3)_2(CN)\dot{C} \rightarrow (CH_3)_2(CN)CH + (CH_3)(CN)C = CH_2$ (**IV**). Изменение выхода **I** и **II** в ходе процесса авторы объясняют р-цией между **II** и **IV**, промотированной радикалами $(CH_3)_2CN - \dot{C}$: $(CH_3)_2CN\dot{C} + (CH_3)(CN)C = CH_2 \rightarrow (CH_3)_2(CN)CC(CN)(CH_3)\dot{C}H_2$, $(CH_3)_2(CN)CC(CN)(CH_3)CH_2 + \dot{C}H(CH_3)_2CN \rightarrow (CN)(CH_3)_2CC(CH_3)_2CN + (CH_3)_2(CN)\dot{C}$. Р. М.

25162. Изотопный обмен серы между сероводородом и 2-меркаптобензтиазолом. Рекашева А. Ф., Блох Г. А., Миклухин Г. П., Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 8, 1631—1636

Исследован изотопный обмен серы между H_2S и 2-меркаптобензтиазолом (**I**). Предложена методика изучения обменных р-ций серы между H_2S и органич. соединении. Р-ция проводилась при нагревании в запаянных ампулах толуольного р-ра H_2S и **I** с последующей отгонкой H_2S в р-р $(CH_3COO)_2Zn$ и выделением чистого **I**. Измерение активности в полученном ZnS и в **I** проводилось окислением по Кариусу и осаждением сульфата бензидиновой соли. Обменная р-ция исследована при 135 и 150° и продолжительности нагревания до 20 час. Из ур-ния $kt = -\ln(1 - x/x_\infty)$ найдены константы скорости обмена серы между H_2S и **I**, равные 0,039 и 0,117 час.$^{-1}$ при 135 и 150°; энергия активации обмена равна 25,1 *ккал/моль*. При разбавлении в 2,2 раза *k* уменьшается лишь в 1,4 раза, что объяснено двумя медленными ступенями обменной р-ции. Для механизма обмена предложено промежуточное присоединение H_2S по двойной связи C = S с образованием конечной группы $C(SH)_2$, где оба атома S эквивалентны. Л. Б.

25163. Кинетика восстановления азоксибензола (и некоторых производных) хлористым титаном. Стивен, Хиншелвуд [The kinetics of the reduction of azoxibenzene (and some derivatives) by titanous chloride. Stephen M. J., Hinshelwood Cyril], J. Chem. Soc., 1955, May, 1393—1400 (англ.)

В продолжение работ по р-циям нитробензола (**I**), азобензола (**II**) и их производных (РЖХим, 1955, 9222; 1956, 3459) исследована кинетика восстановления азоксибензола (**III**) и некоторых его производных хлористым титаном в подкисленных водно-спиртовых р-рах. Р-ция проводилась в токе CO_2, насыщ. спиртом. Образующийся бензидин (**IV**) определялся в виде бензидинсульфата. **II** определялся спектрофотометрически при 430 и 450 μ. Р-ция протекает приблизительно по первому порядку относительно каждого реагента с образованием **IV** (67,5 мол.%) и анилина (**V**) (32,5 мол.%). Начальная скорость р-ции приблизительно пропорциональна $1/(H^+)$. Кривая кол-ва **II** по ходу р-ции проходит через максимум. Авторы предполагают, что р-ция происходит по схеме **III** → **V** (1); **III** → **II** → гидразобензол → **IV** + **V** (2). По схеме (1) превращается ~20% **III**, повидимому, с диссоциацией двуядерного соединения, образующегося в первой стадии восстановления, определяющей скорость р-ции. В интервале 10—40° определена энергия активации (*ккал/моль*) восстановления следующих в-в: **III** 16,5, *n,n'*-азоксианизол 14,8, *м,м'*-азоксианизол 13,8, *n,n'*-азоксианилин 15,2, *м,м'*-азоксианилин 15,3. Авторы отмечают, что влияние заместителей на скорость р-ции восстановления замещенных **III** значительно меньше, чем при восстановлении замещенных **I**. А. Р.

25164. Стадии в окислении органических соединений перманганатом калия. Часть VI. Окисление кетонов

и пировиноградной кислоты. Драммонд, Уотерс (Stages in oxidations of organic compounds by potassium permanganate. Part VI. Oxidations of ketones and of pyruvic acid. Drummond Alan Y., Waters William A.), J. Chem. Soc., 1955, Febr., 497—504 (англ.)

Окисление пирофосфатом Mn^{3+} изучалось по методике, описанной ранее (РЖХим, 1955, 25813). Скорость окисления циклогексанона (I) пропорциональна конц-ии I и растет с увеличением конц-ии Mn^{3+} до предельного значения, равного при 25° и pH 1,50 $3{,}04 \cdot 10^{-4}$ *моль* $л^{-1}час^{-1}$, совпадающего с величиной скорости енолизации I, которая, таким образом, является лимитирующей стадией процесса. Mn^{2+} не влияет на р-цию. Добавка акрилонитрила хотя и приводит к образованию полимеров, но не влияет на скорость восстановления Mn^{3+}. Это указывает, что свободные радикалы, образующиеся при р-ции енольной формы I с Mn^{3+}, не восстанавливают Mn^{3+}, а, повидимому, диспропорционируют с образованием I и 2-оксициклогексанона, дальнейшее окисление которого приводит к глубокому разрушению молекулы I. В присутствии O_2 I дает перекись и 1,2-циклогександион. Окисление ацетона, метилэтилкетона, диэтилкетона, диизопропилкетона и циклопентанона идет медленнее, чем окисление I, причем скорость окисления в несколько раз меньше скорости енолизации. Окисление пировиноградной к-ты (II) изучалось при 10°. Предложена схема процесса: $[Mn(H_2P_2O_7)_3]^{3-} + II \rightleftarrows [Mn(H_2P_2O_7)_2(II)]^{2-}(III) + H_2P_2O_7^{2-} + H^+$ (1); III $\rightarrow [Mn(H_2P_2O_7)_2]^{2-} + CH_3CO + CO_2$ (2); $CH_3CO\cdot + Mn^{3+} \rightarrow CH_3CO^+ + Mn^{2+}$; $CH_3CO^+ + H_2O \rightarrow CH_3COOH + H^+$. Полученное на основании этой схемы выражение для скорости

$$-d[Mn^{3+}]/dt = 2k_2K_1[II][Mn^{3+}]/\{[H_2P_2O_7^{2-}] + K_1[II]\},$$

где K_1 — константа равновесия р-ции (1), а k_2 — константа скорости р-ции (2), хорошо описывает наблюдаемую на опыте зависимость скорости от $[H_2P_2O_7]^{2-}$ и [II]. Образование радикалов подтверждается тем, что окисление II инициирует полимеризацию акрилонитрила. Часть V см. РЖХим, 1956, 21991. Д. К.

25165. **Изучение самоокисления бензойного альдегида при помощи инфракрасных спектров поглощения; проверка обнаружения промежуточного продукта (молоксида); результаты новых опытов. Бринер, Шатоне, Спер, Пайар** (Étude de l'autoxydation de l'aldéhyde benzoïque à l'aide de la spectrographie d'absorption infrarouge; rectification concernant la mise en évidence d'un composé, intermédiaire (moloxyde) résultats de nouveaux essais. Briner Émile, Chastonay Philippe de, Sper Imfried, Paillard Henri), C. r. Acad. sci., 1954, **238**, № 23, 2211—2213 (франц.)

Появление в ИК-спектрах поглощения линии 1270 $см^{-1}$ при самоокислении бензойного альдегида вызвало предположение о существовании промежуточного соединения «молоксида» (РЖХим, 1955, 54663). Новыми исследованиями установлено, что эта линия принадлежит гидроперекиси бензоила. М. Л.

25166. **О некоторых химических реакциях. Томмила** (Über den Verlauf einiger chemischer Reaktionen. Tommila Eero), Sitzungsber. Finnischen Akad. Wiss., 1954, Helsinki, 1955, 99—118 (нем.)

Доклад о работах автора. Х. Б.

25167. **Гидролиз ацетамида и ацетгидразида в соляной кислоте разной концентрации. Эдуард, Хатчисон, Микок** (The hydrolysis of acetamide and acethydrazide in hydrochloric acid of various concentrations. Edward J. T., Hutchison H. P., Meacock S. C. R.), J. Chem. Soc., 1955, July, 2520—2521 (англ.)

Константы скорости первого порядка (мин.$^{-1}$) гидролиза ацетамида и ацетгидразида при 61° в 1 н. HCl равны (10^2 k) 0,49, 1,27; в 3 н. HCl 2,30, 2,69; в 5 н. HCl 1,7, —; в 7 н. HCl —, 6,5. В 3 н. HCl скорость гидролиза ацетамида проходит через максимум. А. Р.

25168. **Изучение кинетики аминолиза и гидролиза α-нафтилацетата. Хокинс, Пискальников** (A kinetic study of the aminolysis and hydrolysis of α-napthyl acetate. Hawkins Peter J., Piscalnikow Ivan), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 10, 2771—2773 (англ.)

Изучалась кинетика р-ции *н*-бутиламина с α-нафтилацетатом (I) в водн. р-ре с добавкой и без добавки гидроокиси. Кол-во α-нафтола по ходу р-ции определялось спектрофотометрически. При одновременном аминолизе и гидролизе скорость исчезновения I подчиняется ур-нию $-d(I)/dt = k_4(I)(RNH^-) + k_5(I)(RNH_2) \times (H^+) + k_2(I)(OH^-)$. А. Р.

25169. **Продукты сольволиза *трет*-бутилхлорида в водных растворах метанола. Спит, Рубсеймен, Олсон** (The products of solvolysis of *t*-butyl chloride in aqueous methanol solutions. Spieth Frances, Ruebsamen William C., Olson A. R.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 24, 6253—6258 (англ.)

Разработаны методы анализа образующихся при сольволизе *трет*-бутилхлорида (I) (РЖХим, 1956, 411) *изо*-C_4H_8, *трет*-бутилметилового эфира (II) и *трет*-бутилового спирта (III). Коэфф. распределения между CCl_4 и 20%-ным водн. р-ром CH_3OH определен для II 0,0554, для III 6,96. Распределенные в этих р-рителях II и III определяются осаждением ионами Hg^{2+} и объемным определением ртути в осадке. *Изо*-C_4H_8 определяется по поглощению брома. Дан метод расчета скорости сольволиза I, осложненного кислотно-катализированным сольволизом *изо*-C_4H_8. Найдено, что при сольволизе I при мол. доле H_2O N_w 0,486—0,156 при 20—30° $[II]/([II] + [III]) = 0{,}745(1 - N_w)/[0{,}745(1 - N_w) + N_w]$, где [II] и [III] — мол. конц-ии II и III. Проводился также щел. сольволиз I. При 0,05 *M* NaOH ($N_w = 0$) и 0,15 н. NaOH ($N_w \geqslant 0{,}25$) доля *изо*-C_4H_8 в продуктах р-ции совпадает с сольволизом без NaOH. При более высоких конц-иях NaOH кол-во *изо*-C_4H_8 растет быстрее, чем это требуется по линейной зависимости от конц-ии NaOH. Доля f_0 *изо*-C_4H_8 подчиняется эмпирич. ур-нию $f_0 = f_0^0/(1 + 1{,}42 N_w^2)$, где f_0^0 есть f_0 при $N_w = 0$; $f_0^0 = 0{,}197$ и 0,183 при 30 и 24,8°. А. Р.

25170. **Механизм установления кислотно-основного равновесия силоксанов. Кантор, Грабб, Остхофф** (The mechanism of the acid- and base-catalyzed equilibration of siloxanes. Kantor Simon W., Grubb Willard T., Osthoff Robert C.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 20, 5190—5197 (англ.)

Исследованы следующие равновесные системы: гексаметилдисилоксан (MM) — октаметилциклотетрасилоксан (D_4) (1) (M—$(CH_3)_3SiO_{1/2}$, D — $(CH_3)_2SiO$), октаметилтрисилоксан (MDM) — D_4 (2), декаметилтетрасилоксан (MD_2M) — D_4 (3), MM — гексаметилциклотрисилоксан (D_3) (4); системы (1)—(4) исследованы при 80° в присутствии основного твердого катализатора — гидроокиси тетраметиламмония (0,1%); системы MM — D_3, MD_2M — D_4 исследованы также при $\sim$20° в присутствии H_2SO_4 (4%). Определены изменения во времени следующих параметров: хим. состава, вязкости, среднечисленного мол. веса (определенного по криоскопич. методу с циклогексаном как р-рителем), плотности и рефракции. Продукт, выделенный в системе (1) в момент отвечающий максимуму

вязкости, имеет при 25° вязкость 157 *спуазов*, мол. в. 5460 и является полимером типа MD_xM, где $x \approx 72$. Максимум вязкости для системы (4) в присутствии основания показывает на бо́льшую реакционноспособность ММ к основному катализатору, а максимум для этой же системы, но в присутствии к-ты,— на бо́льшую активность D_3 к кислотному катализатору. В случае кислотного катализа авторы принимают протонизацию компонентов, напр. $(CH_3)_3Si — HO^+— Si(CH_3)_3$ и $—O—(CH_3)_2Si — HO^+— Si(CH_3)_2—O—$. Для объяснения результатов основным катализатором авторы привлекают ранее данную трактовку взаимодействия основания с силоксаном, по которой основание действует на Si-атом с разрывом силоксаниловой связи: $B \rightleftarrows —Si—O—Si— \rightarrow —Si—B + O^-—Si—$ (РЖХим, 1955, 28712)). Из данных по равновесиям получен следующий порядок реакционной способности силоксанов: по отношению к основанию $D_3 > D_4 > MD_2M > MDM > MM$; по отношению к к-те $D_3 > MM > MDM > MD_2M > D_4$. Б. З.

25171. Автокатализ при ароматическом алкилировании. Реакция фенолов с трифенилметилхлоридом. Харт, Кассис (Autocatalysis in aromatic alkylations. The reaction of phenols with triphenylmethyl chloride. Hart Harold, Cassis Frank A.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 6, 1634—1639 (англ.)

Манометрическим методом получены S-образные кинетич. кривые при алкилировании ядра фенола (**I**) и *o*-крезола хлористым трифенилметилом (**II**) в *o*-дихлорбензоле. При насыщении фенола перед алкилированием HCl медленный участок на кинетич. кривой исчезает и р-ция протекает по третьему порядку: $w = k_3$ [**I**] [**II**] [HCl]. Автокаталитич. кривые описываются ур-нием: $w = k_2$ [**I**] [**II**] + k_3 [**I**] [**II**] [HCl]. Предложен следующий механизм алкилирования: $RCl \rightleftarrows R^+ + Cl^-$; $R^+ + C_6H_5OH \rightarrow$ $\rightarrow n\text{-}RC_6H_4OH + H^+$ (медленно). Катализ HCl, по мнению авторов, сводится к облегчению ионизации в результате координации: $(C_6H_5)_3CCl + HCl \rightleftarrows (C_6H_5)_3C^+Cl^- \ldots$ ...HCl. Установлено, что трифенилметиларилэфиры легко распадаются под действием HCl и, вероятно, не являются промежуточными продуктами при алкилировании. Г. К.

25172. Роль реакций с малой энергией активации в механизме сгорания. Вейнберг (The significance of reactions of low activation energies to the mechanism of combustion. Weinberg F. J.), Proc. Roy. Soc., 1955, **A230**, № 1182, 331—342 (англ.)

Исходя из неудовлетворительности тепловой теории воспламенения, пределов воспламенения и распространения пламени, автор предлагает трактовку этих явлений, основанную на предположении, что скорость этих процессов определяется разностью скоростей р-ций разветвления δ и обрыва β цепей, идущих с настолько малой энергией активации, что можно пренебрегать ролью термич. диссоциации и диффузионного переноса активных центров. Т. воспл. T_i, с этой точки зрения, определяется, как точка пересечения кривых изменения с т-рой $\delta = k_d [r] [D]^d \exp(-E_d / RT)$ и $\beta = k_b [r] [B]^b \times$ $\times \exp[-E_b / RT]$, из ур-ния $\ln (k_d / k_b) + \ln [D]^d/(B)^b] =$ $= (E_d - E_b) / RT_i$, где k_d и k_b — константы скоростей р-ций разветвления (d) и обрыва (b), $[r]$, $(D)^d$ и $(B)^b$ — конц-ии радикалов и продуктов, дающих разветвление и обрыв, E_d и E_b — энергии активации. Описывается новый метод определения теоретич. т. воспл. путем воспламенения газа, нагретого до т-ры $T_a < T_i$, источником с энергией ε и экстраполяцией зависимости $T_a(\varepsilon)$ к $\varepsilon = 0$. Предполагая, что для воспламенения необходимо достижение малой крит. конц-ии радикалов $[r]_c$, автор получает зависимость от т-ры задержки воспламенения $P = \ln \{[r]_c / [r]_0\} / k_d [D]^d \exp(+E_d/RT)$. Равенством $\delta = \beta$, но отнесенным к т-ре пламени T_f, определяется условие и для пределов воспламенения. Интегрирование ур-ния $d [r] / dT = \nu_0 (\delta - \beta) / v_0^2(T - T_0)$ в пределах $T_i - T_f$ дает общее выражение для скорости пламени. А. С.

25173. Влияние гидридов элементов VI группы на скорость углеводородных пламен. Курц (Influence of group VI hydrides on hydrocarbon flame speeds. Kurz Philip F.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 2, 297—302 (англ.)

Описанным ранее методом (РЖХим, 1955, 5320, 15983) в пламени горелки измерялись нормальные скорости пламен V_f воздушных смесей пропана и углеводородов с 4 атомами С (бутан, бутены), в чистых смесях и в смесях с добавкой H_2S и H_2Se. При конц-иях H_2S 0,6—1,3% V_f для изобутановых и изобутеновых смесей снижается (особенно сильно при избытке горючего). Добавки H_2Se (начиная от 0,08%) уменьшают V_f в пропано-воздушных смесях; при 0,34% H_2Se снижение V_f составляет 6,1 *см/сек*, а при той же конц-ии N_2 0,15 *см/сек*. Ингибирующее действие H_2Se значительно сильнее, чем H_2S. Мерой тормозящего действия добавок является степень отклонения от аддитивности закона $\sum_{a=1}^{n} c_a / c_a^* = 1$, где c_a и c_a^* — объемные конц-ии в % горючего соответственно в бинарной и многокомпонентной смесях с воздухом, дающие одинаковое значение V_f. Специфич. влияние H_2S и H_2Se на скорость пламени авторы объясняют рекомбинацией атомов Н и углеводородных радикалов при р-ции их с S_2 и Se_2. А. С.

25174. Кинетика разложения взрывчатых веществ. Павлюченко М. М., Ж. физ. химии, 1955, **29**, № 6, 996—1000

Автор предполагает, что при термич. распаде твердых взрывчатых в-в начальные центры р-ции образуются в результате взаимодействия возникающих при р-ции атомов или радикалов с молекулами разлагающегося в-ва. На основании этого предположения выведено кинетич. ур-ние $v = k \exp(\alpha t)$ (v — скорость, k и α — константы, описывающие первую стадию термич. распада взрывчатых в-в). Предположение, что величина параметра m ур-ния $v = at^m$ обусловливается лишь числом промежуточных стадий образования начального центра р-ции, автор считает неправильным, поскольку в некоторых случаях наблюдалось уменьшение m после дробления кристаллов разлагающегося в-ва. Высказывается мнение, что величина m зависит также от скорости возникновения центров р-ции. В. С.

25175. Современное состояние исследования полупроводниковых катализаторов. Такаиси (半導體觸媒研究の現狀. 高石哲男), 科學, Кагаку, Chemistry, 1955, **10**, № 6, 49—59 (япон.)

Обзор. Библ. 40 назв. А. Ш.

25176. Металлы восьмой группы как катализаторы в превращениях углеводородов. Миначев Х. М., Шуйкин Н. И. (Metalele grupei a opta drept catalizatori in transformările hydrocarburilor. Minacev H. M., Suikin N. I.), An. Rom.-Sov. Ser. chim., 1955, **8**, № 2, 62—92 (рум.)

См. РЖХим, 1955, 23307.

25177. Магнетохимическое исследование катализаторов. Хиди, Капуи (Katalizàtorok maghetokémiai vizsgálata. Hidi Péter, Kapuy Ede), Magyar kém. lapja, 1954, **9**, № 10, 302—305 (венг.)

Обзор. Библ. 15 назв. А. Ш.

25178. О термохимическом разложении сульфатов в присутствии меди. Сообщение 1. Теоретическая часть. Сообщение 2. Экспериментальная часть.

Печковский В. В., Науч. тр. Новочеркас. политехн. ин-та, 1955, **26**, 282—291; 292—298

Сообщение 1. Проведены термодинамич. расчеты р-ций термич. разложения сульфатов в присутствии металлич. Cu, которые показывают, что O_2, выделяющийся при нагревании сульфатов согласно р-циям: $MSO_4 \rightleftarrows MO + SO_3$; $SO_3 \rightleftarrows SO_2 + {}^1/_2O_2$; $SO_2 \rightleftarrows {}^1/_2S_2 + O_2$; $MO \rightleftarrows M + {}^1/_2\ O_2$; $M + {}^1/_2\ S_2 \rightleftarrows MS$, может взаимодействовать с металлич. Cu, образуя Cu_2O и CuO, так как упругость диссоциации O_2 над сульфатами выше упругости диссоциации O_2 над Cu_2O и CuO, тогда как образование сульфидов мало вероятно. Таким образом в противоположность Тамману и Хедваллу (Tamman G., Z. anorgan. und allgem. Chem., 1925, **149**, 21; Hedvall I. A., Reaktionsfähigkeit fester Stoffe, 1938) автор считает рассматриваемый процесс протекающим при участии газовой фазы по суммарному ур-нию: $MSO_4 + 1{,}5\ Cu = 0{,}5\ \ Cu_2O + 0{,}5CuO + MO + SO_2$.

Сообщение 2. Исследованы скорости и продукты взаимодействия обезвоженных при 350° $CuSO_4$ (**I**), $ZnSO_4$ (**II**), $MnSO_4$ (**III**) и $MgSO_4$ (**IV**) с порошкообразной металлич. Cu (**V**). Навески сульфатов, содержавшие 0,16 *г* S, смешивались с **V** в отношении 1 : 6 и нагревались в трубчатой печи в атмосфере N_2, свободного от O_2. Продукты разложения поочередно пропускались через системы, поглощавшие SO_2 или SO_3. Установлено, что т-ры заметного взаимодействия **I**, **II**, **III** и **IV** с **V** соответственно равны 440, 490, 585 и 655°, т. е. находятся ниже т-ры плавления этих солей или их эвтектик с продуктами разложения, а т-ра заметного разложения сульфата (T_1) связана с т-рой заметной диссоциации (T_2) (при которой упругость продуктов разложения ~10 *мм* рт. ст.) соотношением: $T_1 = \alpha T_2$, где α для исследованных солей равна 0,77—0,80. Добавки к сульфатам прокаленных при 800° Al_2O_3 и SiO_2 несколько увеличивают скорость разложения, что говорит против протекания р-ции в твердой фазе. Анализ продуктов р-ции показывает, что S присутствует в газовой фазе в виде SO_2, сульфаты разлагаются до окислов, а **V** образует с **III** и **IV** Cu_2O, а с **II** и **III** смесь Cu_2O и CuO; образования сульфидов не обнаружено. Скорость разложения сульфатов убывает во времени, что характерно для р-ций, связанных с диффузией газа в твердых телах. Н. А.

25179. **Действие хлористого натрия и хлористого калия на термическое разложение карбоната кальция. Таканака, Ядзима** (The effects of sodium chloride and potassium chloride on the thermal decomposition of calcium carbonate. Takanaka Junichi, Yajima Seisi), J. Sci. Hiroshima Univ., 1953, **A17**, № 2, 257—262 (англ.)

Влияние сопутствующих примесей ($MgCO_3$, Fe_2O_3, SiO_2, Al_2O_3) на термич. разложение природного известняка и действие добавок NaCl и KCl на разложение углекислого кальция изучены термогравиметрич. методом. Установлено, что указанные примеси не влияют на т-ру и скорость разложения известняка. Добавки NaCl (3,0—11,6%) и KCl (1,5—11,6%) к чистому $CaCO_3$ мало влияют на его термич. разложение и только при т-рах выше 700°. Изменения положения и наклона высокотемпературных участков кривых термич. баланса в случае добавок авторы объясняют возможным испарением NaCl и KCl. Рентгенографически показано, что при разложении $CaCO_3$ происходит изменение кристаллической структуры от гексагональной у $CaCO_3$ до куб. у CaO и что присутствие NaCl и KCl стимулирует рост кристаллов CaO. Б. З.

25180. **О механизме окисления Cu_2O при высоких температурах. Хауффе, Куфстад** (Über den Mechanismus der Oxydation von Cu_2O bei hohen Temperaturen. Hauffe Karl, Kofstad Per), Z. Elektrochem., 1955, **59**, № 5, 399—404 (нем.)

Изучено окисление Cu_2O при 500—1000° и давлении O_2 от 5 *мм* рт. ст. до 1 *атм* в проточной установке с кварцевыми пружинными весами. Выше 750° толщина слоя CuO ξ растет со временем по закону $\Delta\xi \approx k_c t^{1/3}$, причем k_c линейно растет с ростом логарифма давления O_2 и почти не зависит от т-ры. k_c линейно зависит и от логарифма давления O_2, при котором образцы Cu_2O выдерживались 1 час при 1000° до начала измерений. Ниже 750° наблюдается значительная зависимость k_c от т-ры (энергия активации 13 *ккал/моль*), и в начальный период р-ции окисление протекает по параболич. закону. Продолжительность этого периода увеличивается с 10 мин. при 700° до 2 час. при 500°. Полученные данные свидетельствуют, по мнению авторов, о решающей роли электрич. поля граничного слоя в окислении Cu_2O. Расчетом показано, что из теории граничного слоя применительно к окислению Cu_2O вытекают обе найденные зависимости $d\xi / dt \sim {}^1/_2 \lg p_{O_2}$, где p_{O_2} — давление O_2 при окислении Cu_2O, и $d\xi / dt \sim -\lg p_{O_2}$, где p_{O_2} — давление O_2 на стадии предварительной обработки Cu_2O. М. С.

25181. **Сравнительное изучение реакционной способности кокса и его внутренней поверхности. Бастик, Бастик, Мутак, Герен** (Étude comparative de la réactivité des cokes et de leur surface interne. Bastick Marthe, Bastick Jack, Moutach Michel, Guérin Henri), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 26, 2524—2526 (франц.)

Изучена р-ция взаимодействия кокса с водяным паром и CO_2 при 900—1100°. Реакционная способность кокса изменяется симбатно с величиной его поверхности. Р-ция протекает в 2 стадии: в 1-й стадии происходит сильное увеличение поверхности и более слабое возрастание реакционной способности, т. е. падение уд. активности кокса, рассчитанной на 1 $м^2$ поверхности; это изменение при действии H_2O больше, чем при действии CO_2; во 2-й стадии поверхность кокса уменьшается, а уд. активность возрастает. С повышением т-ры реакционная способность кокса уменьшается. О. К.

25182. **Изотопный обмен меди между нитратом меди и металлом. Данкан, Окли** (Isotopic exchange of copper between cupric nitrate and the metal. Duncan J. F., Oakley B. W.), J. Chem. Soc., 1955, May, 1401—1403 (англ.)

Обмен меди между порошком Cu и водн. р-ром $Cu^{64}NO_3$ доходит за 10 мин. до предела. Степень обмена увеличивается при замене воздуха кислородом и уменьшается в атмосфере N_2, а также в сильнокислом р-ре. После предварительной обработки Cu неактивным р-ром $CuNO_3$ обмен идет лишь при продувании O_2. После катодной поляризации Cu обмена нет, а после анодной — он идет быстро. Предварительная обработка Cu р-ром H_2O_2 увеличивает степень обмена. Все эти данные указывают, что обмен происходит между Cu^{2+} и поверхностными окислами Cu. Если металл имеет свежую неокисленную поверхность, то обмен не доходит до равновесия даже за 14 час. А. Б.

25183. **Реакция обмена между дейтерием и метиламинами на железном порошке. Гутман** (The exchange reaction betwee deuterium and methylamines on iron powder. Gutmann Joel R.), J. Phys. Chem., 1955, **59**, № 5, 478—479 (англ.)

Показано, что р-ции обмена NH_3, метиламина (I) и диметиламина (II) с D_2 на железном порошке, восстановленном водородом при 350°, идут со следующими скоростями: 2,9; 3,0 и $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ мин.$^{-1}$при 242°; 0,023; 0,022 и 0,021 мин.$^{-1}$при 289°; 0,050 (для NH_3) и 0,042 мин.$^{-1}$ (для II) при 331°. При 242 и 289° обмена D_2 с триметиламином (III) нет. Энергия активации для NH_3 равна 17,5

ккал/моль. Обмен идет лишь в связях N—H; в II и III при 331°, кроме того, наблюдается в ~100 раз более медленное изменение содержания D, вызванное каталитич. разложением этих аминов. Содержание D в водороде и реакционной смеси определялось термокондуктометрич. методом после вымораживания аминов жидким воздухом. Из равенства скоростей обмена NH_3, I и II при 3 т-рах следует, что все 3 р-ции имеют сходные лимитирующие скорость стадии, по мнению автора, идущие с участием адсорбированных радикалов NH_2 (для обмена NH_3), $NH(CH_3)$ (для обмена I) и $N(CH_3)_2$ (для обмена II). А. Б.

25184. **Кинетика реакции элементарного фтора с металлической медью. Браун, Крабтри, Данкан** (The kinetics of the reaction of elementary fluorine with copper metal. Brown P. E., Crabtree J. M., Duncan J. F.), J. Inorg. and Nuclear Chem., 1955, 1, № 3, 202—212 (англ.)

Поглощение чистого F порошкообразной электролитич. Cu с уд. поверхностью 390±20 *см²/г* изучалось манометрически с помощью мембранного манометра в стеклянной установке при т-рах 22,5—250° и давл. 6—60 *мм* рт. ст. Чтобы избежать взаимодействия F с частями установки, применялась фторированная крановая замазка, а поверхность стекла предварительно откачивалась до высокого вакуума и насыщалась F. Опыты повторно проводились на одном и том же образце Cu, регенерировавшемся восстановлением в H_2 при 400°. Скорость р-ции F с Cu не зависит от давления; толщина x пленки продуктов р-ции, образующейся ко времени t, равна $x = x_0 \lg(1 + at) + b$, где x_0, a, b — константы, возрастающие с повышением т-ры опытов. Энергия активации растет пропорционально толщине слоя. На Cu, предварительно покрытой пленкой фторида и прогретой в вакууме при 100—300°, р-ция протекает быстрее. По мнению авторов, полученные ими эксперим. результаты показывают, что диффузия не является контролирующей стадией изученной р-ции; более удовлетворительная интерпретация опытных данных может быть получена на основе предположения Эванса о «растрескивании» образующейся пленки фторида. И. Т.

25185. **Эмиссия отрицательных носителей заряда при взаимодействии молекул галогенов с поверхностью щелочных металлов. Гейгер** (Die Emission negativer Ladungsträger bei Einwirkung von Halogenmolekülen auf Alkalimetalloberflächen. Geiger W.), Z. Phys., 1955, 140, № 6, 608—625 (нем.)

Изучена эмиссия электронов и отрицательных ионов, возникающая в высоком вакууме при взаимодействии молекулярных пучков Cl_2, Br_2 и J_2 ($4{,}23 \cdot 10^{12}$—$5{,}70 \cdot 10^{14}$ молекул/сек) с поверхностью напыленных пленок Li, Na, K, Rb, Cs толщиною 100—1000 атомных слоев. Выход носителей заряда (ВНЗ) — отношение числа испущенных элементарных зарядов к числу молекул, вступивших в р-цию,— не зависит от скорости натекания газов и уменьшается от Cs к Li и от Cl_2 к J_2. Наибольший ВНЗ, равный $11{,}1 \cdot 10^{-3}$, получен при р-ции Cl_2 с Cs. При комнатной т-ре пленок эмиссионный ток (ЭТ) сравнительно мало изменяется за 50—70 час. для Na, K, Rb, возрастает до постоянного значения для Cs (с $1{,}22 \cdot 10^{-8}$ до $2{,}61 \cdot 10^{-8}$ *а* при р-ции с Cl_2) и быстро уменьшается для Li. При снижении т-ры пленок до —78,5° ЭТ резко падает со временем, что автор объясняет значительным уменьшением скорости диффузии атомов металла к поверхности пленок. ЭТ и ВНЗ для пленок, не содержащих галогенидов, не зависят от т-ры пленок. Доля участия ионов в ЭТ растет от Cl_2 к J_2 (для K от 6,4 до 11,5%, для Cs от 22 до 42%). ВНЗ при р-ции O_2 с K и Cs по крайней мере на 5 порядков меньше, чем при р-ции Cl_2 с щел. металлами. Описаны установки, использованные для измерения ВНЗ и для определения доли участия ионов и электронов в ЭТ. М. С.

25186. **О некоторых теоретических взглядах на гетерогенный катализ. Жермен** (Sur quelques aspects théoriques de la catalyse hétérogène. Germain J. E.), Bull. Union physiciens, 1955, 49, № 423, 385—399 (франц.)

Разбирая существующие взгляды на механизм гетерог. катализа, автор применительно к окислительно-восстановительным контактным р-циям (по классификации Рогинского) показывает, что ряд экспериментально полученных зависимостей каталитич. свойств металлов, сплавов и окислов-полупроводников от адсорбированных ядов, от введенных в решетку ионов другой валентности, и от состава сплавов может быть объяснен только при учете электронной структуры катализаторов. По мнению автора, изменения текстуры катализатора могут существенно влиять на его активность только через вызываемые ими изменения его электронной структуры, и только электронная теория катализа может объяснить происхождение каталитич. активности. А. Ш.

25187. **Влияние ориентации кристалла на энергию активации каталитического разложения муравьиной кислоты на серебре. Сосновский** (Effect of crystal orientation on the activation energy for the catalytic decomposition of formic acid on silver. Sosnovsky H. M.), J. Chem. Phys., 1955, 23, № 8, 1486—1490 (англ.)

На монокристаллах Ag, приготовленных кристаллизацией из расплава Ag (чистота 99,995%) в виде тонких пластинок (6 × 2 × 0,25 *см*), обладающих различными ориентациями, проводилось разложение паров HCOOH в струе при давл. 50—70 *мм* рт. ст., т-рах 155—200°, при варьировании скорости струи в 50 раз. HCOOH разлагалась на H_2 и CO_2; CO_2 и избыток HCOOH вымораживались, а кол-во образующегося H_2 служило мерой скорости р-ции v. При 460° K v равна 10^{-10}—10^{-11} *моль/сек* на 1 *см²* геометрич. поверхности. Р-ция следует нулевому порядку и подчиняется уравнию Аррениуса с вариацией энергий активации E на разных монокристаллах от 16,0 до 30,4 *ккал/моль*. Наибольшие значения E получаются на кристаллах с ориентацией, близкой к (110), наименьшие E — на кристаллах с ориентацией, близкой к (111). Физ. смысл величины E, по мнению автора, неясен, так как неизвестен тип микрограней на поверхности монокристаллов. Значения E и предэкспоненциальных множителей для всех изученных монокристаллов Ag связаны линейной зависимостью, характерной для модифицированных катализаторов. И. Т.

25188. **Катализ на монокристаллах. Сравнение активности граней медного кристалла равных индексов. Рогинский С. З., Третьяков И. И., Шехтер А. Б.**, Докл. АН СССР, 1955, 100, № 3, 487—490

Изучена каталитич. активность граней (100), (111) и (110) монокристалла меди в р-циях окисления водорода (1) и метанола (2), разложения изопропилового спирта (3) и метанола (4) при т-ре 400°. Состояние поверхности граней контролировалось электронномикроскопически. Каталитич. коррозия в этих условиях была весьма незначительна и не влияла на каталитич. активность. В р-ции (1) активности граней (100) и (110) приблизительно равны и в 2 раза превышают активность грани (111). В р-ции (3) грани разных индексов имеют практически одинаковую активность. В р-циях (2) и (4) наблюдалась избирательность действия различных граней в разных направлениях, напр., образование формальдегида по р-ции (2) катализируется гранью (100) в 2 раза сильнее, чем гранью (110), при образовании CO в р-циях (2) и (4) грань (100) менее активна,

чем грань (110); в отношении образования CO_2 грань (110) в $\sim$ 2 раза более активна, чем грань (100) в р-ции (2) и, наоборот, менее активна в р-ции (4). Самое низкое значение активности имеет грань (111), что, по мнению авторов, связано с наибольшей работой выхода электрона из этой грани. Отмечается, что различия между гранями разных индексов проявляются, в основном, в различиях в селективности процессов. И. Х.

25189. **К вопросу об изучении магнитных свойств дисперсных систем.** Амьель, Родье, Родье (Remarques sur l'étude magnétique de systèmes dispersés. Amiel M. J., Rodier G., m-me, Rodier M. G.). J. chim. phys., et phys.-chim. biol., 1954, **51**, № 11—12, 719—721; дискусс. 721—722 (франц.)

Для изучения влияния магнитного разбавления на магнитную восприимчивость χ парамагнитных в-в, обладающих каталитич. активностью, исследовалась зависимость χ различных форм окиси Al, а также аморфных SiO_2 и TiO_2, пропитанных р-ром $Mn(NO_3)_2$, от содержания Mn в р-ре. После пропитывания, фильтрования и просушивания образцы прокаливались при 200°, после чего на поверхности оставались окислы Mn_2O_3 и MnO_2. Кривые зависимости χ от содержания Mn во всех случаях, кроме SiO_2, имеют 1 минимум; в случае SiO_2 кривая имеет 2 минимума с максимумом между ними. Полученные результаты качественно обсуждены в связи с данными других авторов. Предполагается, что аномалии χ вызваны кристаллич. эффектом Штарка. Л. Ш.

25190. **О возможной роли донорно-акцепторной связи в гетерогенном катализе.** Соколов Н. Д. В сб.: Пробл. кинетики и катализа, 1955, **8**, 141—144

Донорно-акцепторная связь (ДАС) может образоваться не только при помощи неподеленной пары электронов, но также и пары σ-электронов какой-либо связи молекулы. Простейшим примером является связь между молекулой H_2 (донор) и протоном H^+ (акцептор) в молекулярном ионе H_3^+. Образование ДАС можно ожидать также при адсорбции молекулы па гетерополярной решетке или металле, причем активным центром (акцептором) может служить один из ионов поверхности, имеющих эффективный положительный заряд (Соколов Н. Д., Диссертация, Физ-хим. ин-т им. Карпова, 1940). Если две молекулы AB и A′B′, участвующие в р-ции обмена AB + A′B′→AA′+ BB′, адсорбированы с образованием ДАС на двух соседних активных центрах, то активированный комплекс, имеющий 4-угольное строение, будет также адсорбирован посредством ДАС. Можно показать, что энергия ДАС у активированного комплекса по абс. величине больше, чем у исходных молекул (Ж. физ. химии, 1946, **20**, 587). Это означает, что энергия активации у гетерог. р-ции ниже, чем у р-ции в газовой фазе, т. е. ДАС может обусловливать увеличение скорости гетерог. р-ции. Н. С.

25191. **Кинетика разложения аммиака на катализаторах разной природы.** Русов М. Т., Певзнер Ц. В., Ж. физ. химии, 1954, **28**, № 10, 1765—1769

Изучалась кинетика разложения аммиака в проточной системе в условиях, исключающих диффузионные искажения, по методике, описанной ранее (РЖХим, 1956, 22035). В качестве катализаторов использованы кварц, железная фольга («армко») и электролитическая красная медь в виде ленты. Константы скорости р-ции рассчитывались по ур-нию: $k_2 = -[2{,}303\ P_{H_2}^{1{,}5}/\tau]\ \lg[P_{\text{коп}}/P_0]$, выведенному из общего ур-ния М. И. Темкина и В. М. Пыжева. На кварце р-ция начинает протекать с измеримой скоростью при 720° и доходит до 27% при 900°. Энергия активации равна 38,2 *ккал/моль*. В присутствии меди р-ция изучалась при т-рах 720—910°; на железе выше 740° процесс переходит во внешнедиффузионную область. В одинаковых условиях р-ции уд. константы скорости ($k_{\text{уд}}$) и предэкспоненциальные факторы Z_0 констант скорости на железе и меди практически одинаковы. На кварце $k_{\text{уд}}$ примерно в 1000 раз, а Z_0 в 100 000 раз меньше, чем на железе и меди. Энергии активации на меди 57,6 и 62,0 *ккал/моль*, на железе 54,0 *ккал/моль*. Полученные результаты подтверждают, как отмечают авторы, развитые ранее (Темкин М. И. и Киперман С. Л., Ж. физ. химии, 1947, **21**, 927) представления об общности механизма синтеза и разложения аммиака на катализаторах разного хим. состава, но обладающих электронной проводимостью. М. Б.

25192. **Скорости реакции синтеза аммиака. I. Зависимость от давления и отношения водорода к азоту.** Утида, Кураиси (Reaction rates in the synthesis of ammonia. I. Dependence upon reaction pressure and hydrogen-nitrogen ratio. Uchida Hiroshi, Kuraishi Michio), Bull. Chem. Soc. Japan, 1955, **28**, № 2, 106—112 (англ.)

Для эксперим. проверки практич. применимости предлагавшихся кинетич. ур-ний изучена кинетика синтеза NH_3 в проточной системе при т-рах 350—525°, давл. 50—150 *атм*, объемных скоростях (v) 5000—500 000 час$^{-1}$, соотношении парц. давлений водорода и азота ($P_{H_2}:P_{N_2}$) $^1/_3$—7, в присутствии железных катализаторов, промотированных 5% Al_2O_3 (K-I) или 4% Al_2O_3 + 1% CaO + + 1% K_2O (K-II). При 450° выход NH_3 (z) повышается с увеличением общего давления (P), в присутствии K-II более резко, чем в присутствии K-I. При снижении т-ры до 400 и 350° и увеличении v до 100 000 час$^{-1}$, z почти перестает зависеть от P; границы v, при которых начинается постоянство z, различны для K-I и K-II. При малых v максим. z отвечает $P_{N_2} = 25\%$ в исходной смеси; с увеличением v максим. z сдвигается в соответствии с ур-нием М. И. Темкина и В. М. Пыжева (Acta physicochim. U.R.S.S., 1940, **12**, 327) в сторону больших P_{N_2}, переходя, однако, через соответствующее этому ур-нию критич. значение $P_{N_2} = 40\%$. При очень больших v и постоянном P этот сдвиг соответствует ур-нию С. Л. Кипермана и В. Ш. Грановской (Ж. физ. химии, 1951, **25**, 557), объясняющему также и наблюдаемую при малых относительных выходах NH_3 пропорциональность между z и $1/v$. Авторы считают, что, хотя при невысоких значениях z в присутствии K-II хорошее приближение дает ур-ние М. И. Темкина и В. М. Пыжева, а ур-ние Шиндо (Shindo M., Bull. Faculty Eng, Hokkaido Univ., 1949, **3**, 136) несколько лучше согласуется с экспериментом при высоких z в присутствии K-I, ни то, ни другое ур-ние не дает вполне удовлетворительного соответствия с опытом. Как указывают авторы, зависимость z от P лучше передается видоизмененным ими ур-нием М. И. Темкина:

$$U = k\,[1/(1 + k_{NH_3}\cdot a_{NH_3})^{1/2}]\,[(a_{N_2}\cdot a_{H_2}^{3/2}/a_{NH_3}) - (a_{NH_3}/K^2 a_{H_2}^{3/2})],$$

где a_{H_2}, a_{N_2}, a_{NH_3} — активности компонентов р-ции, U — скорость р-ции, K — константа равновесия, k — константа скорости, k_{NH_3} — постоянная, зависящая от природы катализатора. С. К.

25193. **Каталитическое окисление окиси углерода закисью азота на углеродной поверхности.** Смит, Муи (The catalytic oxidation of carbon monoxide by nitrous oxide on carbon surfaces. Smith Nelson, Mooi John), J. Phys. Chem., 1955, **59**, № 9, 814—819 (англ.)

Каталитическое окисление CO закисью азота проводилось в циркуляционной установке при 300—500° и скорости циркуляции 300 *см³/мин* либо в присутствии

частично графитизированной прокаливанием до 3000° канальной сажи с зольностью 0,02% и поверхностью 80 *м²/г*, либо в присутствии сахарного угля с зольностью 0,0008% и поверхностью 1020 *м²/г*. При содержании CO, равном или большем содержания N_2O, р-ция следует нулевому порядку относительно CO. Авторы считают, что р-ция протекает на небольшом числе активных участков, занимающих 0,3—0,4% от общей поверхности. Скорость образования CO_2 определяется скоростью взаимодействия N_2O с CO, физически адсорбированной на активных участках, а также, скоростью разрушения последних при окислении их закисью азота. Поверхностные кислородные комплексы, образующиеся при окислении углерода закисью азота, отравляют углеродную поверхность и не участвуют в р-ции в качестве промежуточных соединений. Эффект отравления подавляется при избытке CO в смеси. Применением ур-ния Ленгмюра получено выражение для скорости р-ции, хорошо описывающее наблюденные эксперим. зависимости. И. Т.

25194. Превращения вещества в слое, образующемся на кобальтовом катализаторе синтеза Фишера — Тропша. Гхош, Састри, Висванатхан (Transformations in the substrate formed on a cobalt Fischer-Tropsch catalyst. Ghosh J. C., Sastri M. V. C., Viswanathan T. S.), Research, 1955, **8**, № 1, 5—6 (англ.)

Ранее было показано (Ghosh J. C. и др., Industr. and Engng Chem., 1952, **44**, 2463; РЖХим, 1955, 25822; 34078, что предварительной стадией синтеза Фишера — Тропша является образование на чистой поверхности катализатора (К) в-ва (I), состоящего из углерода, кислорода и водорода и при более низких т-рах содержащего больше CO, а при более высоких — больше водорода. В настоящей работе использовался К, содержащий кобальт, окись тория и кизельгур (100 : 18 : 200), восстановленные при 350°. Мономолекулярное покрытие азотом составляло 5,03 *мл/г*, а хемосорбция CO при —78° 2,95 *мл/г*. Для образования на поверхности К слоя I над К пропускалась смесь 1CO + $2H_2$ при 0° и давл. 0,5 *атм*, причем адсорбировалось 0,55 *мл* H_2 и 1,38 *мл* CO на 1 *г* К. После резкого охлаждения до —78° и откачки повышение т-ры до 100° не вызывало изменения давления, что свидетельствует об устойчивости адсорбированного на поверхности К I. Изучены р-ции водорода с адсорбированным I при т-рах 0—100° и давл. 420 *мм* рт. ст. Ни при каких условиях в газовой фазе не было обнаружено появления CO; при повышении т-ры увеличивалась скорость поглощения H_2 и возрастало кол-во H_2, поглощенного на 1 *г* К. Взаимодействие CO с изучавшимся в-вом было незначительным, и скорость его мало зависела от т-ры. Это, по мнению авторов, показывает, что роль CO в синтезе Фишера — Тропша сводится к образованию на поверхности К в-ва I, которое через стадии гидрирования, дегидрирования и конденсации превращается в углеводород. На слое, образованном при адсорбции чистой CO (без примеси H_2) при 0°, адсорбировалось больше водорода, чем на поверхности, обработанной смесью CO и H_2. Состав слоя I не зависит от того, одновременно или последовательно адсорбировались CO и H_2 на К. Л. М.

25195. Роль отложений угля при термическом гетерогенном разложении органических веществ. Ле-Гофф, Летор (Rôle des dépôts de carbone dans la décomposition thermique hétérogéne des substances organiques. Le Goff Pierre, Letort Maurice), C. r. Acad. sci., 1954, **239**, № 16, 970—972 (франц.)

Изучалось термич. разложение (Р) ацетальдегида (I), ацетилена (II), тетраметилсвинца (III) и $(CH_3)_3CCOOC(CH_3)_3$ (IV) в струе, пропускаемой со скоростью 5 *л/сек* при 10^{-5} *мм* рт. ст. над нагретой W-проволокой. Наряду с образованием газообразных продуктов р-ции, определяемых масс-спектрометрически, на W наблюдалось отложение твердого C, постепенно отравляющего каталитич. поверхность проволоки; доля поверхности W, покрытой C, была тем меньше, чем быстрее C диффундировал внутрь W. Газообразными продуктами р-ции при Р I были H_2 и CO, при Р II — только H_2. Полагая, что Р I идет только на чистой поверхности W, а на слое C практически не идет, авторы по эксперим. определенным значениям $U = [X]/°[X]$ ($°[X]$ — начальная стационарная конц-ия реагирующего в-ва, $[X]$ — конц-ия этого в-ва при т-ре T W-проволоки) рассчитали теплоту диффузии C внутрь W 70 ± 5 *ккал*. Нестабильные III и IV разлагаются при т-рах W-нити ниже 1500° K (т. е. на W, покрытом слоем C) с образованием только свободных радикалов; CO и H_2 появляются среди продуктов Р III и IV лишь при более высоких т-рах W. М. Л.

25196. Катализ на испаренных металлических пленках. V. Реакция циклических углеводородов с дейтерием. Андерсон, Кембалл (Catalysis on evaporated metal films. V. Reactions between cyclic hydrocarbons and deuterium. Anderson J. R., Kemball C.), Proc. Roy. Soc., 1954, **A226**, № 1167, 472—489 (англ.)

Изучен обмен дейтерия с циклопентаном (I), циклогексаном (II), бензолом (III) и циклопропаном (IV) на металлич. катализаторах в виде пленок при т-рах от —100 до +44° по методике, описанной ранее (РЖхим, 1955, 36912). Обмен D_2 с I изучен на Rh при т-рах выше —85° и Pd в интервале т-р 0—37°. Обмен с II исследован при т-рах: на W выше —66°, на Rh — выше —45°, на Pt — выше 0°, на Pd — выше 18,5°, на ориентированном слое Ni (плоскость 110) при —34° и на Rh при 0°. Энергии активации обмена I и II с дейтерием на изученных металлах равны 10—14 *ккал/моль*. По мнению авторов, полученные результаты указывают на диссоциативную адсорбцию I на шести атомах поверхности (секстет), а первичным продуктом р-ции является $C_6H_6D_6$. Отмечено, что дейтерий адсорбируется прочно, а II — слабо. III не обменивается с дейтерием на Ni, но гидрируется им на Pd. По мнению авторов, первичные продукты обмена III на Pd указывают на адсорбцию III на поверхности в виде фенильных радикалов. Авторы считают, что по способности к дейтерообмену изученные углеводороды следует расположить в ряд: циклопропан > циклопентан > циклогексан. Часть IV см. РЖхим, 1955, 36913. Л. М.

25197. Каталитическая активность металлов, полученных восстановлением солей в жидком аммиаке. III. Рутений, родий и палладий. Уотт, Брудо, Дженкинс, Паркер (The catalytic activity of metals produced by the reduction of salts in liquid ammonia. III. Ruthenium, rhodium and palladium. Watt George W., Broodo Archie, Jenkins W. A., Parker S. G.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 23, 5989—5993 (англ.)

Изучалась активность рутениевых, родиевых и палладиевых катализаторов, в зависимости от метода их приготовления, в р-циях гидрогенизации аллилового спирта, гексена-1, нитробензола, нитротолуола и нитронафталина. Опыты проводились по методике, описанной ранее (J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 5791), с катализаторами, приготовленными восстановлением RuJ_3, $Rh[(NH_3)_5Br]Br_2$, $Pd(NH_3)_2Cl_2$, $Pd(NH_3)_2Br_2$ в жидком аммиаке металлич. калием, а также восстановлением водородом соответствующих окислов или галоидопроизводных. Катализато ы, приготовленные при восстановлении окислов или галоидопроизводных водородом, менее активны, чем полученные восстановлением в жидком аммиаке. Уд. активность (в ммолях поглощенного H_2

в мин. на единицу поверхности катализатора) в р-ции гидрирования аллилового спирта изменяется для Ru от 1,18 до 0,03 в зависимости от метода приготовления. При гидрировании олефинов наиболее активен Ru, а при гидрировании ароматич. нитросоединений — Rh. Предыдущие сообщения см. РЖХим, 1955, 13792; 13793. Л. М.

25198. Жидкофазная гидрогенизация олефинов над платиной по Адамсу. Уотт, Уоллинг (The liquid phase hydrogenation of olefins over Adams platinum. Watt George W., Walling M. T., Jr), J. Phys. Chem., 1955, **59**, № 1, 7—10 (англ.)

Скорость гидрирования аллилового спирта (I) и гексена-1 (II) над Pt по Адамсу в р-ре C_2H_5OH при 2—30° линейно растет с увеличением давления H_2 в области 200—1500 *мм* рт. ст. Энергия активации составляет 1—2 *ккал/моль*. Р-ция идет по нулевому порядку при низких конц-иях и между нулевым и первым порядком при высоких конц-иях I и II. Увеличение интенсивности перемешивания ускоряет гидрогенизацию. При увеличении кол-ва катализатора скорость р-ции проходит через максимум. Уменьшение отношения кол-ва катализатора к кол-ву I или II переводит р-цию из нулевого порядка к промежуточному между нулевым и первым. Высказано предположение, что скорость р-ции определяется диффузией H_2 к поверхности катализатора. Для Pt по Адамсу, так же как и для скелетного Ni-катализатора, Rh и Pd [РЖХим, 1955, 13792; см. пред. реф.] скорость р-ций нулевого порядка R_0 подчиняется ур-нию: $R_0 = AWP/(1+BW)$, где W — вес катализатора, P — давление H_2, A и B — постоянные. Кроме того, WP/R_0 линейно зависит от W. А. Р.

25199. К вопросу об изучении механизма реакции этерификации этилового спирта на медных катализаторах. IV. Последовательные превращения спирта в ацетальдегид и этилацетат по длине слоя катализатора. Долгов Б. Н., Низовкина Т. В., Стройман И. М., Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 3, 499—503

Продолжая предыдущие исследования (часть II и III см. РЖХим, 1955, 36916), авторы изучали р-цию этерификации C_2H_5OH (I) в этилацетат (II) на медном промотированном катализаторе с целью получения данных о промежуточном образовании ацетальдегида (III). Опыты проводились проточным методом при т-рах 220 и 240° со скоростями подачи I 0,032—0,160 *г/мин* и при варьировании длины слоя катализатора. Кол-во непрореагировавшего I убывает при увеличении объема катализатора от 5,5 до 11 *см*³, а при переходе от 11 к 22 *см*³ катализатора изменяется мало. Кол-во III достигает максимума при 11 *см*³ катализатора, а кол-во II монотонно возрастает при изменении объема катализатора от 5,5 до 22 *см*³. С помощью ур-ний кинетики консекутивных р-ций 1-го порядка рассчитано соотношение констант скоростей образования III и превращения III в II и вычислены максим. выходы III, оказавшиеся удовлетворительно согласующимися с эксперим. найденными. По мнению авторов, в начальных слоях катализатора идет преимущественно образование III, а в последующих слоях — превращение III в II. С. К.

25200. Контактно-каталитическая дегидроциклизация пиперилена. Шуйкин Н. И., Тулупов В. А., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, № 5, 869—879

Пиперилен (I) в присутствии различных катализаторов (К) при 500—650° и давл. 10—760 *мм* рт. ст. наряду с частичным крекингом и *цис-транс*-изомеризацией подвергается превращению в циклопентадиен (II). Зависимость выхода II от природы К указывает, по мнению авторов, на каталитич. характер р-ции дегидроциклизации I. Выход II не зависит от относительных кол-в *цис-* и *транс*-форм в исходном I и падает с повышением давления; содержание *цис-* и *транс*-форм в катализате близко к рассчитанному равновесному (42—50%). Константы скорости k для превращения I в II на Pt-алюмосиликатном К (6% Pt) при 550 и 600°, вычисленные по ур-нию $k = nx/l$, где n — скорость подачи I, x — глубина превращения и l — длина слоя К, соответственно равны $8{,}03 \cdot 10^{-5}$ и $5{,}41 \cdot 10^{-4}$ *моль/см*; энергия активации равна 59100 *кал/моль*. Предложен радикальный механизм р-ции циклизации I. М. С.

25201. Оксосинтез и сходные реакции. Кинетика оксосинтеза. Натта (Oxosynthese, ihre Kinetik und verwandte Reaktionen. Natta G.), Brennstoff-Chemie, 1955, **36**, № 11/12, 176—181 (нем.)

Изложены результаты исследования кинетики оксосинтеза циклогексена (I) в присутствии катализатора $[Co(CO)_4]_2$, опубликованные ранее (РЖХим, 1956, 3466). В настоящей работе показано, что $HCo(CO)_4$ образуется из $Co(CO)_4$ при комнатной т-ре и $p_{H_2} > 40$ *ат*. В этих условиях гидрокарбонилирование можно осуществить в отсутствие CO, вводя в р-цию I, $Co(CO_4)$ и H_2 в стехиометрич. соотношениях. Образование сложных эфиров из I, CO и спиртов протекает с удовлетворительными выходами только для CH_3OH. При оксосинтезе ацетилена в присутствии CH_3OH при 100° и парц. давл. H_2 и CO 100 *ат* на Co-катализаторе (в отличие от синтеза на карбониле Ni) получена сложная смесь высококипящих продуктов. Определены колич. соотношения между изомерами, образующимися при гидрокарбонилировании несимметричных олефинов. В. П.

25202. Связь каталитических свойств алюмосиликатов с химическими свойствами поверхности. Топчиева К. В., Уч. зап. Моск. ун-та, 1955, № 174, 75—100

Исследована кинетика превращений кумола (I) и циклогексена (II) и дегидратации C_2H_5OH (III) на чистых алюмосиликатных катализаторах (АСК) и образцах АСК с различным содержанием ионов Na^+, а также изучена адсорбционная характеристика этих АСК. Ионы Na^+ обменно адсорбировались на АСК из водн. р-ров NaCl и CH_3COONa с замещением только ионов H^+, принадлежащих алюмосиликатным комплексам. Константа скорости крекинга I K на АСК, последовательно дезактивированном путем прогревания при т-рах 500, 700, 800, 900 и 1000°, линейно зависит от изменения уд. поверхности. K линейно падает с ростом конц-ии ионов Na^+, обменно адсорбированных на поверхности АСК. На АСК, содержащем 50% Al_2O_3, адсорбция 0,38 *мг-экв* Na на 1 *г* в 10 раз понижает K при падении уд. поверхности АСК всего на 12% и практическом отсутствии изменения структуры пор. На основании этого автор делает вывод о принципиально различном характере термич. дезактивации и дезактивации в результате обменной адсорбции. Первая связана с уменьшением уд. поверхности, вторая — с отравлением активных центров. Методом селективного отравления алюмосиликатных активных центров подтвержден вывод об общности активных центров для р-ций крекинга и перераспределения водорода в углеводородах. Этим же методом подтверждено существование двух родов активных центров (алюмосиликатных и Al_2O_3) для р-ции изомеризации II. Замена в алюмосиликатном комплексе H^+ на Na^+ не влияет на активность АСК в р-ции полимеризации II. Скорость р-ции дегидратации III не зависит от конц-ии Na^+ на АСК, что вместе с данными по влиянию состава АСК, по мнению автора, указывает на протекание этой р-ции только на гидроксильных группах Al_2O_3. М. С.

25203. **Исследование каталитической активности и структурной характеристики алюмомагнийсиликатных катализаторов.** **Зульфугаров З. Г., Топчиева К. В.**, Изв. АН АзССР, 1955, № 7, 3—26 (рез. азерб.)

Изучена зависимость каталитич. свойств и стабильности синтезированных авторами магнийсиликатных и алюмомагнийсиликатных катализаторов (К) крекинга от конц-ии исходных р-ров, кол-ва активатора и содержания Al_2O_3. Авторы приходят к выводу, что физ.-хим. свойства образующихся бензинов, в основном, зависят от структурных особенностей К, а каталитич. активность К — от величины их уд. поверхности, определяемой по БЭТ. М. С.

25204. **Кислотность и каталитические свойства алюмосиликатов.** **Топчиева К. В., Московская И. Ф.**, Докл. АН СССР, 1955, **101**, № 3, 517—520

На примере крекинга кумола изучена зависимость каталитич. активности алюмосиликатов от их кислотности. Опыты проводились при 475±1,5° с использованием двух синтетич. образцов катализаторов (К): 30% Al_2O_3, 70% SiO_2 и 80% Al_2O_3, 20% SiO_2. Различное значение кислотности К достигалось отравлением алюмосиликата ионами натрия из водн. р-ров ацетата натрия. Для изученных образцов были сняты изотермы адсорбции паров CH_3OH и проведен расчет уд. поверхностей К. Установлена линейная зависимость константы скорости от кол-ва поглощенных ионов Na^+ (К 30 : 70, без Na — $K = 0{,}13$; 78 *мэкв* Na/100 *г* — $K = 0{,}058$; 132 *мэкв* Na/100 *г* — $K = 0{,}023$) при незначительном уменьшении уд. поверхности К. Показано, что для К 30 : 70 максимумы активности и кислотности совпадают, причем доля активной поверхности составляет ~16%. С. В.

25205. **Исследование связи между активностью, структурой и кислотностью магний-силикатных катализаторов.** **Данилова Н. А.** Тр. Ин-та химии АН АзССР, 1954, **13**, 38—48 (Рез. азерб.)

Изучалось влияние метода приготовления и термич. обработки магний-силикатных катализаторов крекинга (I) на их структуру, физ.-хим. свойства, кислотность и активность. I готовились совместным осаждением из р-ров $NaSiO_3$ и $MgSO_4$ различных конц-ий. При повышении конц-ии р-ров пористость I увеличивается, кислотность и насыпной вес уменьшаются, а хим. состав почти не изменяется (SiO_2 75,4—78,3; MgO 21,7—24,6%). По мнению автора, прямой зависимости между кислотностью и каталитич. активностью I не существует, и различия в активности связаны в основном с различиями в характере пористости. Термич. обработка при 750° вызывает уменьшение пористости, кислотности и каталитич. активности I, тем более слабые, чем выше конц-ия исходных р-ров. М. Б.

25206 К. **Успехи в катализе и связанных с ним областях. Том 5.** Ред. **Франкенбург, Райдил, Комаревский** (Advances in catalysis and related subjects. Vol. 5. Ed. **Frankenburg W. G., Rideal E. K., Komarewsky V. I.** New York, Acad. Press Inc., Publ., 1953, 487 p., 9 doll.) (англ.)

Сборник обзорных статей. Современное развитие аммиачного синтеза, Нилсен (Nielsen A.). Исследование поверхностей с помощью вакуумных микровесов: аппаратура и применения при низких т-рах, Родин (Rhodin T. N.). Исследование поверхностей с помощью вакуумных микровесов: р-ции при высоких т-рах, Гулбрансен (Gulbransen E. A.). Гетерог. окисление окиси углерода, Кац (Katz M.). Вклад русских ученых в катализ, Толпин, Джон, Филд (Tolpin J. G., John G. S., Field E.). Выяснение механизма р-ций методом промежуточных соединений при квазистационарных конц-иях, Кристиансен (Christiansen J. A.). Нитриды железа в качестве катализаторов синтеза Фишера — Тропша, Андерсон (Anderson R. B.). Гидрогенизация органич. соединений газами синтеза, Орчин (Orchin M.). Употребление ренеевских никелевых катализаторов, Либер, Морриц (Lieber E., Morritz F. L.). Том 4 см. РЖХим, 1953, 8233. А. Ш.

25207 К. **Успехи в катализе и связанных с ним областях. Том 6.** Ред. **Франкенбург, Комаревский, Райдил** (Advances in catalysis and related subjects. Vol. 6. **Frankenburg W. G., Komarewsky V. I., Rideal E. K.** New York, N. Y. Acad. Press Inc., Publ., 1954, XIII, 467 p.) (англ.)

Сборник обзорных статей. Катализ и кинетика р-ций на поверхности жидкостей, Дейвис (Davies J. T.). Некоторые общие представления в области хемосорбции и катализа, Такао (Takao Kwan). Катализаторы — благородные металлы, стабилизированные синтетич. полимерами, и изучение механизма их действия, Дануэрт, Норд (Dunworth William P., Nord F. F.). Интерпретация измерений в эксперим. катализе, Вейс, Пратер (Weisz P. B., Prater C. D.). Промышленная изомеризация, Эверинг (Evering B. L.). Кислотный и щелочный катализ, Килпатрик (Kilpatrick Martin). Каталитич. крекинг в промышленности, Шанкленд (Schankland Rodney V.). А. Ш.

25208 Д. **Исследование каталитической этерификации в паровой фазе.** **Томан** (Study of vapor phase catalytic esterification. **Toman Robert Joseph.** Doct. diss., Univ., Minnesota, 1954), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 3, 383—384 (англ.)

25209 Д. **Динамический метод определения поверхностей катализаторов.** **Афанасьев В. А.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т орган. химии АН СССР, М., 1955

25210 Д. **Исследование физических и каталитических свойств двуокиси марганца.** **Цурбригген** (Untersuchungen über die physikalischen und katalytischen Eigenschaften von Mangandioxyd. **Zurbriggen Alois.** Diss. techn. Wiss. ETH, Zürich, 1954), Schweiz. Buch, 1955, B55, № 1, 46 (нем.)

25211 Д. **Исследование микроструктуры и активности кобальтовых катализаторов.** **Гартенман** (Mikrostruktur- und Aktivitäts-Untersuchungen an Kobalt-Katalysatoren. Diss. **Gartenmann Emil.** Zürich, Juris-Verl., 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1954, B, № 19, 1584 (нем.)

25212 Д. **О гидрировании окиси углерода на рутениевых катализаторах.** **Марфурт** (Über die Kohlenoxyd-Hydrierung an Rutheniumkatalysatoren. **Marfurt H.-R.** Diss., techn. Wiss. ETH, Zürich, 1955), Schweiz. Buch., 1955, B55, № 2, 94 (нем.)

25213 Д. **Исследование превращений α-пинена под действием фтористого бора и ортофосфорной кислоты.** **Клюев Ю. П.** Автореф. дисс. канд. хим. н., АН БССР, Минск, 1955

25214 Д. **Исследования каталитической активности некоторых комплексных соединений Ni по отношению к р-циям присоединения водорода и изучение этилового эфира триэтаноламинокремневой кислоты.** **Шобер** (Untersuchungen über die katalytische Wirksamkeit einiger Ni-Komplexverbindungen bei Wasserstoffanlagerungen und über den Triäthanolaminkieselsäureäthylester. **Schober Siegfried.** Diss., Math.-naturwiss, F., Jena, 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, B, № 5, 364 (нем.).

25215 Д. **Каталитическое окисление пропана.** **Гриффин** (Catalytic oxidation of propane. **Griffin**

J. Dennis. Abstr. doct. thes. chem., Jowa State Coll, 1953—1954), Jowa State Coll. J. Sci., 1955, **29**, № 3, 418 (англ.)

См. также: Реакционная способность и строение 25127, 25497, 25499, 25501, 25512, 25518, 25521, 25529, 25532, 25896. Кинетика и механизмы р-ций 25223, 25232, 25236, 25410, 25515, 25519, 25540, 25580, 25889, 25891, 25893, 25894, 27072. Гетерогенный катализ: неорг. кат. 24841, 25233, 25273, 25368; топохимия 24922, 25085, 25087, 25091, 25109, 25111, 26450; орг. кат. 24707, 25531, 25534, 25542, 25553, 25557, 25558, 25616, 25616, 25670, 25696, 25710, 25742, 25754, 25758, 25797, 25801, 26600, 26616, 26622—26624, 26626, 26629, 26640, 26643, 26652, 26660, 26699, 26674, 26868, 26940, 27480; катализаторы 26596, 26003, 27743—27745, 27747, 27933. Др. вопр. 24716

ФОТОХИМИЯ. РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ. ТЕОРИЯ ФОТОГРАФИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

25216. Фотохимическое исследование феофорбидов железа. Ашкинази М. С., Герасимова И. П., Даин Б. Я., Докл. АН СССР, 1955, **102**, № 4, 767—770

Исследовано действие видимого света на освобожденные от воздуха р-ры аналога хлорофилла — феофорбида железа (I), получавшегося из восстановленного железа (II) путем его окисления на воздухе. II получался взаимодействием р-ра феофорбида *a* в лед. уксусн. к-те с р-ром $(CH_3COO)_2Fe$ в отсутствие воздуха. Облучение ацетоновых р-ров в присутствии восстановителей, а также чистых спирт. р-ров приводит к образованию II, что проявляется в исчезновении полосы поглощения с максимумом у 620—625 *мμ* и появлении полосы у 645—650 *мμ*. При впуске воздуха после облучения снова появляется полоса поглощения исходн. продукта I. Аналогичные эффекты наблюдались ранее у феофитина железа (Ашкинази М. С., Даин Б. Я., Докл. АН СССР, 1951, **80**, 385). Растворение I в водн. щелочи (0,1 н. KOH), а также добавка щелочи к р-рам в $CHCl_3$ и $(CH_3)_2CO$ приводит к появлению максимума поглощения у 675 *мμ*, приписываемого авторами комплексу I с KOH. При облучении щел. р-ров этот максимум исчезает и появляются максимумы, характерные для II (640 *мμ* для водн. и 650 *мμ* для ацетонового р-ров). Максимум поглощения у 675 *мμ* снова появляется при впуске воздуха. Авторы предполагают, что в основе фотовосстановления лежит внутрикомплексный электронный перенос от иона OH^- к $Fe(3+)$— центральному атому I. Неполнота регенерации I при окислении II кислородом воздуха объясняется деструктивным разложением пигмента при его взаимодействии со свободными гидроксилами, образующимися в первичном фотоакте. Б. Д.

25217. Необратимое фотообесцвечивание растворов флуоресцирующих красителей. I. Изучение кинетики первичного процесса. Имамура, Кондзуми (Irreversible photobleaching of the solution of fluorescent dyes. I. Kinetic studies on the primary process. Imamura Masashi, Koizumi Masao), Bull. Chem. Soc. Japan, 1955, **28**, № 2, 117—124 (англ.)

Исследовано фотообесцвечивание р-ров эозина, эритрозина и уранина в воде и в смеси вода-C_2H_5OH в зависимости от времени и интенсивности облучения при малых конц-иях красителя ($5\cdot10^{-6}$—10^{-4} *M*). Скорость обесцвечивания для каждого в-ва пропорциональна кол-ву поглощенного света. В водн. р-рах эозина и эритрозина скорость р-ции не зависит от кол-ва растворенного в воде O_2 в области конц-ий O_2, превышающих 10^{-5}—10^{-4} *M*; при уменьшении конц-ии, начиная с некоторой крит. точки, скорость быстро падает. В случае уранина скорость р-ции постепенно растет и выше крит. точки. Р-р эозина в C_2H_5OH в открытом сосуде не обесцвечивается даже при длительном освещении; после откачки O_2 наблюдается быстрое обесцвечивание р-ра. В открытом сосуде скорость р-ции фотообесцвечивания р-ра эозина в смеси вода-C_2H_5OH быстро падает по мере повышения процентного содержания спирта в смеси. Предложено несколько вариантов кинетич. ур-ний, описывающих процесс. На основании полученных результатов обсуждается вопрос о мультиплетности возбужденного состояния, вступающего в р-цию красителя. В. К.

25218. Механизм хемилюминесценции растворов. II. Окисление 3-аминофтальгидразида. Бремер (Le mécanisme de la chimiluminescence en solution. II. Oxydation du 3-aminophtalhydrazide. Bremer Thérèse), Bull. Soc. chim. belges, 1953, **62**, № 10—12, 569—610 (франц.)

Критический обзор элементарных р-ций, приводящих к хемилюминесценции (X). Отмечается, что в р-рах голубая, фиолетовая и ультрафиолетовая X осуществляются только в результате взаимодействия двух свободных радикалов. Рассмотрена X люминола (3-аминофтальгидразида) (I) под действием окисляющих и восстанавливающих агентов, а также диазосоединений в отсутствие H_2O_2. Для свечения I необходимо присутствие O_2, при удалении последнего не наблюдается хемилюминесценция при визуальной чувствительности $<10^5$ квантов в 1 сек. Наибольшее значение квантового выхода X при действии на I $K_3Fe(CN)_6$ или NaOCl как в присутствии, так и в отсутствие H_2O_2, определенное фотографическим методом, равно $2,5\cdot10^{-3}$ кванта на молекулу I. Высказано предположение, что X I возникает при соединении радикала I семихинонной структуры с радикалом HO_2. Часть I см. Bernanose A. и др., Bull. Soc. chim. belges, 1947, **56**, 269. А. К.

25219. Реакции переноса зарядов в одноатомных и двухатомных газах. Диллон, Шеридан, Эдуардс, Гхош (Charge transfer reactions in monatomic and diatomic gases. Dillon J. A., Jr, Sheridan W. F., Edwards H. D., Ghosh S. N.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 5, 776—779 (англ.)

Измерены поперечные сечения *Q* для р-ций переноса зарядов при соударении ионов с нейтральными атомами (двухатомными молекулами), идущих по типу $X^+ + X \to X + X^+$ ($X_2^+ + X_2 \to X_2 + X_2^+$). Измерения проведены для инертных газов, Hg, H_2, O_2, NO, N_2, CO, Cl_2 при т-ре $\sim 20°$ и давлении порядка 10^{-4} *мм* рт. ст. в интервале энергий ионов 50—850 *эв*. Найдено эмпирич. ур-ние $Q = (6D^2 + 12)\cdot[1 - 0{,}44\lg(V/150)]$ (1), где *D* — диаметр атома в Å, *V* — энергия ионов в *эв*. Для группы инертных газов *Q* связано линейной зависимостью с сечением вязкости πD^2, причем при 50 *эв* они приблизительно равны, а при 850 *эв* $Q \approx {}^1/_2\,\pi D^2$. Зависимость *Q* от энергии ионов согласуется с теорией, рассматривающей процесс как приближенно адиабатический (Massey H. S. W., Burhop E. H. S., Electronic and Ionic Impact Phenomena, Oxford University Press, New-York, 1952). В этом случае максимум *Q* наступает при условии $v = a\cdot\Delta E/h$ (*a* — расстояние взаимодействия, ΔE — разность ионизационных потенциалов взаимодействующих частиц, *h* — постоянная Планка). Значения *Q*, измеренные для Hg расходятся с вычисленными по (1) на $\sim 25\%$ и менее надежны вследствие больших ошибок при измерениях давления паров Hg. Для двухатомных газов процесс описывается ур-нием

$Q = F(D, V) / [2{,}5 - \lg(0{,}32 / \Delta r)]$ (2) (Δr — разность межъядерных расстояний молекулы в нейтральном и ионизованном состояниях). При энергии ионов 150 *эв* определены следующие значения Q ($см^{-1}$) (в скобках приведено значение, вычисленное по ур-нию (2)): H_2 25 (23); O_2 41 (46); NO 51 (48); N_2 78 (72); CO 87 (87); Cl_2 80 (99). Определенный по вязкости диаметр молекул в этом ряду газов увеличивается, а величина Δr падает (исключая Cl_2) от 0,328 (H_2) до 0,013А (CO). Л. Р.

25220. **Изменения тяжелой воды в реакторе.** **Джерманьоли, Монджини** (Alterazioni subite dall'acqua pesante in un reattore. Germagnoli E., Mongini L.), Energia nucleare, 1955, 2, № 15, 323—332 (итал.)

Обзор. Библ. 19 назв. И. В.

25221. **Сравнение изменения перманганата калия в электронном луче с термическим разложением.** **Глемзер, Бутенут** (Veränderungen von Kaliumpermanganat im Elektronenstrahl im Vergleich zur thermischen Zersetzung. Glemser O., Butenuth G.), Optik, 1953, 10, № 1—3, 42—43 (нем.)

Тонкий слой $KMnO_4$ облучался потоком электронов (в поле электронного микроскопа) при напряжении 5—6 *кв* и плотности тока 0,5—1,0μ *а/см²*. Обнаружено появление зеленой окраски в середине пятна (K_2MnO_4) и синей по краям (K_3MnO_4). Термич. разложение $KMnO_4$ исследовано путем измерения уд. сопротивления. При 99° происходит отдача адсорбированной H_2O, при 229° — необратимое изменение, связанное с превращением $KMnO_4$ в K_2MnO_4 и MnO_2, при 240° новое превращение; электронографич. исследование указывает на образование MnO. И. В.

25222. **Дозиметрия Х-лучей посредством радиолиза некоторых органических растворов. I. Растворы дитизона и метилового желтого.** **Кларк, Бирстедт** (X-ray dosimetry by radiolysis of some organic solutions. I. Dithizone and methyl yellow solutions. Clark George L., Bierstedt Paul E., Jr), Radiation Research, 1955, 2, № 3, 199—218 (англ.)

С целью выяснения возможности использования р-ров дифенилкарбазона (I) и метилового желтого (II) в $CHCl_3$ и CCl_4 для дозиметрии (конц-ии I и II в р-рах $3 \cdot 10^{-4}$—$5 \cdot 10^{-5}$ *M*) исследован их радиолиз под действием рентгеновских лучей (40 *кв*) при интегральных дозах 200—9000 *рентген*. В слое толщиной ~1 *см* поглощение рентгеновских лучей CCl_4 и $CHCl_3$ составляет ~95%, а C_2H_5OH ~40% падающей радиации. Изменение конц-ии р-ров при радиолизе определялось с помощью спектрофотометра. Р-р I в CCl_4 в 2 раза более чувствителен к рентгеновскому излучению, чем в $CHCl_3$, причем кол-во прореагировавших молекул на поглощенные 100 *эв* (*G*) составляет для р-ра в $CHCl_3$ ~19 (независимо от конц-ии), а для р-ра в CCl_4 ~31—42 (при конц-ии $5 \cdot 10^{-5}$—$3 \cdot 10^{-4}$ *M*). Добавка 60—80% C_2H_5OH к р-рам I уменьшает поглощение рентгеновских лучей р-рами и увеличивает *G* в 1,5—2 раза. Предварительное облучение р-рителей понижает чувствительность к облучению приготовленных затем из них р-ров в ~2 раза. Скорость р-ции не зависит от интенсивности облучения (при равной интегральной дозе) и несколько возрастает при уменьшении длины волны рентгеновских лучей. Радиолиз I в указанных р-рах протекает, по мнению авторов, путем р-ции I с атомами Cl с образованием дифенилтиокарбодиазона. Р-ры II в $CHCl_3$ более чувствительны к действию излучения, чем в CCl_4, причем *G* в $CHCl_3$ изменяется от ~8 до 21, а в CCl_4 от ~6 до 14 при изменении конц-ии от $5 \cdot 10^{-5}$ до $4 \cdot 10^{-4}$ *M*. HCl, образующаяся при радиолизе $CHCl_3$, переводит II в хиноидную форму, окрашивая р-р в красный цвет; облучение р-ра II в CCl_4 обесцвечивает его вследствие р-ции атомом Cl с II. В. К.

25223. **Механизм образования водорода при радиолизе циклогексана.** **Хенц** (The mechanism of hydrogen formation in radiolysis of cyclohexane. Hentz Robert R.), J. Phys. Chem., 1955, 59, № 4, 380—381 (англ.)

Автор предлагает механизм радиолиза смесей циклогексан (I)-бензол-D_6 (II), не предполагающий передачу энергии возбуждения от II к I (РЖХим, 1955, 34100). Возбужденные молекулы I либо передают первоначально поглощенную энергию II, либо распадаются с выделением H_2 или H, причем последний может вновь вступать в р-цию с I и II. Из предложенного механизма р-ции получена зависимость: $[G'(H_2)/N_C] / [G' \times (HD) / N_B] = aN_B / (1 - N_B) + c$ ($G'(H_2)$ и $G'(HD)$ — выходы H_2 и HD из смеси I и II при поглощении 100 *эв*, N_C и N_B — молярные доли I и II соответственно, (a и c — константы), согласующаяся с данными цитированной работы. В. К.

25224. **Действие β-излучения радиоактивного изотопа фосфора (P^{32}) на аминокислоты.** **Хенох М. А., Лапинская Е. М.**, Докл. АН СССР, 1955, 102, № 5, 993—996

При воздействии β-лучей P^{32} на совместные р-ры $Na_2HP^{32}O_4$ и 0,04*M* аминокислоты (I) при pH 2,5—3,6 в течение 3—28 суток, при дозах ~10^6 *рентген*, наблюдается отщепление NH_3, более сильное у алифатич. I с более короткой длиной цепи (при дозе $8 \cdot 10^5$ *рентген* выход NH_3 в р-ре глицина 0,33%, в р-ре лейцина 0,06%, в р-ре ароматич. аминокислоты тирозина 0,05%); дезаминирование гидролизованной желатины выше, чем исходной. Повидимому, свободные NH_2-группы менее устойчивы к действию β-лучей, чем пептидные связи. Дезаминирование I и желатины заметно снижается при добавлении сахаров (например, в р-ре глицина при дозе $4{,}1 \cdot 10^5$ *рентген* добавление глюкозы снижает дезаминирование до 58%, а добавление мальтозы — до 19% от исходной величины), причем защитная способность углеводов зависит от их строения. А. П.

25225. **Рентгеноструктурное и химическое исследование некоторых облученных нуклеиновых кислот.** **Литл, Кент** (X-ray diffraction and chemical examination of some irradiated nucleic acids. Little K., Kent P. W.), J. Nuclear Energy, 1955, 1, № 4, 280—285 (англ.)

Сухие препараты дезоксирибонуклеиновых к-т различного происхождения, в виде Ba- и Na-солей и свободных к-т, облучались рентгеновскими лучами (дозы до 10^7), смешанным нейтронным и γ-излучением из ядерного реактора (дозы до $2{,}5 \cdot 10^{19}$ нейтронов на 1 *см²*, сопровождаемые 10^6—10^8 *рентген* γ-лучей) и пучком электронов на ускорителе ван-де-Граафа. При дозах до 10^7 *рентген* наблюдается лишь понижение вязкости р-ров без рентгеноструктурных или хим. изменений в сухих препаратах; при дозах до $5 \cdot 10^{17}$ нейтронов на 1 *см²* и 10^7—10^8 *рентген* γ-лучей не наблюдается потери азота или изменения содержания углерода, но электрофоретич. подвижность увеличивается. Это указывает на разрыв фосфорно-эфирных связей между нуклеотидами; процесс усиливается при более высоких дозах (до $3 \cdot 10^{18}$ нейтронов на 1 *см²*), и, наконец, при наиболее высоких дозах (при действии электронного пучка) наступает заметное изменение решетки и потеря боковых аминогрупп. Авторы считают, что разрыв фосфорно-эфирных связей является основным эффектом действия излучений на нуклеиновые к-ты, а потеря аминогрупп — наиболее важным вторичным эффектом при интенсивном облучении. А. П.

25226. Об окрашивающих центрах в кристаллах. Волькенштейн Ф. Ф., Успехи науч. фотографии. Т. 3. М., Изд-во АН СССР, 1955, 20—29

Обзор. Библ. 23 назв. А. Х.

25227. Природа фотохимической и фотоэлектрической чувствительности кристаллов галоидного серебра и фотографического слоя. Мейкляр П. В., Успехи науч. фотографии. Т. 3. М., Изд-во АН СССР, 1955, 39—45

В кристаллах AgBr и AgCl присутствуют *F*-центры, конц-ия которых определяет фотоэлектрич. и фотохим. чувствительность кристаллов. На присутствие *F*-центров в эмульсионных кристаллах указывает совпадение максимумов кривых поглощения несенсибилизированных высокочувствительных слоев (измеренных относительно низкочувствительных) с максимумами *F*-полосы кристаллов. Кривые спектральной чувствительности высокочувствительных слоев, отнесенные к таким же кривым для низкочувствительных по форме и положению, близко совпадают с кривой фотоэффекта в кристаллах AgBr. Максимумы спектральной чувствительности AgCl-, AgBr- и AgBr-AgJ-фотоэмульсий различного состава (Брейдо И. И., Гороховский Ю. Н., Ж. физ. химии, 1944, **18**, 152) совпадают с максимумами фотоэффекта в кристаллах того же состава. На основании этих результатов сделан вывод, что светочувствительность эмульсий определяется конц-ией *F*-центров. Автор заключает, что в процессе изготовления эмульсии, кроме частиц Ag — акцепторов электронов, образуются *F*-центры — доноры электронов. А. Х.

25228. Изменение скрытого изображения в фотографических слоях при вторичном действии света. Класс И. А., Успехи науч. фотографии, Т. 3, М., Изд-во АН СССР, 1955, 94—98

Исследовано действие красного света ($\lambda > 575$ *мμ*) на скрытое изображение (СИ), созданное видимым светом различных интенсивностей и длин волн, рентгеновскими лучами, радиоактивным излучением и электрич. полем. Во всех случаях (кроме электрич. поля) наблюдается разрушение СИ. Малые плотности почернения разрушаются легче, когда интенсивность 1-й засветки мала, а большие плотности, когда она велика. При малой длительности засветки красным светом наблюдается разрушение, а при большой длительности — усиление СИ, что указывает на образование нового СИ под действием красного света. Степень разрушения СИ зависит от спектрального состава света при 1-й засветке; в случае зеленого света разрушение больше, чем в случае синего или желтого. СИ, созданное радиоактивным излучением, разрушается труднее СИ, созданного рентгеновскими лучами. Результаты объясняются, исходя из предположения о существовании нескольких групп центров светочувствительности (по размерам), каждая из которых способна превращаться в центры СИ под действием определенной длины волны; подобная избирательность наблюдается и при разрушении СИ. При действии видимого света в образовании СИ участвуют несколько групп центров и не все из них разрушаются последующим действием красного света. А. Х.

25229. О несостоятельности теории сернистосеребряных центров светочувствительности Шеппарда. Чибисов К. В., Успехи науч. фотографии. Т. 3. М., Изд-во АН СССР, 1955, 46—58

Введение в желатину 2-го созревания тиозинамина, тиосульфата Na и сульфида Na ускоряет образование негалоидного Ag и достижение максим. светочувствительности *S*, но не влияет на величину последней. Дитионат Na не влияет на кинетику 2-го созревания, хотя и содержит лабильную S. Сопряженность кинетики образования негалоидного Ag и изменения S_d и вуали сохраняется после введения сернистых соединений. Обработка р-ром KBr, удаляющим 90—20% S с поверхности кристаллов AgBr, не изменяет ни содержания негалоидного Ag, ни S_d. Прекращение роста металлич. Ag на поверхности кристаллов AgBr путем его окисления в различные моменты 2-го созревания ведет к сохранению постоянного и пониженного значения S_d. На основании этих результатов сделан вывод, что теория сернистосеребряных центров светочувствительности Шеппарда неверна и что центрами светочувствительности являются частицы Ag, образующиеся в результате восстановления AgBr микрокомпонентами желатины. По мнению автора, Ag_2S вообще не образуется на поверхности AgBr. А. Х.

25230. Исследование адсорбции сенсибилизаторов на бромистом серебре. Петрушкина З. Л., Успехи науч. фотографии. Т. 3. М., Изд-во АН СССР, 1955, 152—154

Исследована адсорбция и десорбция ортохрома-Т и замещенного оксакарбоцианина на монодисперсных осадках AgBr, полученных перекристаллизацией из насыщ. р-ра NH_4Br. Поверхность AgBr определяли методом адсорбции в-в с известным размером молекулы — лауриновой и стеариновой к-т. Найдено, что первые порции красителя адсорбируются необратимо. Мономолекулярный слой сенсибилизатора частично десорбируется, повидимому, с менее активных мест адсорбента. При больших конц-иях красителя кривая необратимой адсорбции слабо возрастает, что приписано образованию комплексов красителя, один из катионов которых прочно связан с поверхностью AgBr. Ионы Br^- (0,05 *M*) сильно увеличивают общую и необратимую адсорбцию, особенно при больших конц-иях красителя, что приписано образованию комплексов. А. Х.

25231. Современное состояние электрохимической теории проявления. Фаерман Г. П., Успехи науч. фотографии. Т. 3. М., Изд-во АН СССР, 1955, 157—167

Критический обзор. Библ. 25 назв. А. Х.

25232. Исследование кинетики проявления фотографических слоев. Шеберстов В. И., Успехи науч. фотографии. Т. 3. М., Изд-во АН СССР, 1955, 183—194

Исследована приложимость ур-ния скорости мономолекулярной р-ции $D = D_\infty\ (1 - \exp(-kt))$ к кинетике проявления фотослоев органич. щелочно-сульфитными проявителями. Хорошее совпадение эксперим. и вычисленных по этому ур-нию результатов наблюдается только для маловуалирующих проявителей (метолгидрохиноновый при 15, *n*-аминофеноловый при 15—20, глициновый и пирокатехиновый при 20°). Отклонение кинетики проявления от мономолекулярной приписаны вуалирующему действию проявителей. Возрастание вуали со временем проявления точнее изображается ур-нием прямой линии, чем мономолекулярной р-ции. Эта качественно объяснено образованием центров вуали в процессе проявления. Наблюдаемая зависимость скорости проявления от времени объяснена, исходя из случайного распределения активности центров проявления по эмульсионным кристаллам и автокаталитич. характера проявления отдельного кристалла. А. Х.

25233. Механизм каталитического действия центров проявления. Фаерман Г. П., Воейкова Е. Д., Успехи науч. фотографии, Т. 3. М., Изд-во АН СССР, 1955, 174—182

Исследовано каталитич. действие золей ряда в-в на р-цию восстановления водн. р-ра $AgNO_3$ гидрохиноном, *n*-фенилендиамином и *n*-аминофенолом. Р-ция проводилась в присутствии желатины, кол-во восст-

новленного Ag определялось по оптич. плотности D образующейся Ag-суспензии. Каталитич. способность оценивалась по кривым зависимости D от времени t. Сильное каталитич. действие оказывают Ag, Cu и электронные полупроводники, обладающие большой проводимостью: AgS, PbS, CdS, HgS, CuS, V_2O_5 и Se. Слабо выраженные электронные полупроводники — AgBr, AgJ, PbJ_2, Hg_2J_2 и Hg_2Br_2 слабо катализируют р-цию. Ионные проводники, $BaSO_4$ и $CaCO_3$, а также антрацен и стекло не обладают каталитич. активностью. Сделан вывод, что полученные результаты подтверждают электрохим. теорию проявления. Линейная зависимость между $D^{1/3}$ и t, лежащая в основе адсорбционной теории проявления (James T., Kornfeld C., Chem. Rev., 1942, **30**, 1) наблюдается в редких случаях. Чаще наблюдается линейная зависимость между $D^{1/2}$ и t. А. Х.

25234. **Микрофотографическое исследование процесса проявления.** **Ляликов К. С., Пискунова В. Н.**, Успехи науч. фотографии. Т. 3. М., Изд-во АН СССР, 1955, 168—173

Разработан электронномикроскопич. метод исследования скорости роста отдельных кристаллов Ag в процессе проявления. Результаты обработаны статистически по кривым распределения. При проявлении эмульсии Микрат-200 со средним диаметром зерна 0,1 μ в *n*-фенилендиаминоглициновом проявителе через 2 мин. появляются равноосные кристаллы Ag, которые через 4 мин. превращаются в изогнутые ленточные монокристаллы толщиной ~0,005 μ и шириной ~0,002 μ. Все эти кристаллы лежат в одной плоскости. Из одного зерна образуется один кристалл. Путем измерения линейных размеров кристаллов определено увеличение их массы в процессе проявления. Подтверждены данные А. И. Рабиновича: вначале кристаллы растут с ускорением, а затем наблюдается замедление роста. Экстраполяцией оценено, что размер частицы скрытого изображения значительно меньше 20 000 атомов Ag. В опытах по исследованию механизма отложения атомов Ag на растущих кристаллах обнаружено, что форма монокристаллов Ag, образующихся из зерен эмульсии Микрат, одинакова при проявлении в проявителях, содержащих и не содержащих р-рители AgBr. Наблюдения в оптич. микроскоп над крупными зернами показывают, что зерна, оставшиеся непроявленными, совершенно не изменяют свою форму в присутствии р-рителей AgBr. На проявленном кристалле в непосредственной близости к отлагаемому металлич. Ag форма и размеры углов кристаллов AgBr не изменяются. В местах разрушения кристалла AgBr в процессе проявления (наблюдения велись после растворения восстановленного Ag) образуются очень острые углы, форма которых не зависит от присутствия р-рителя. На основании этих результатов сделан вывод, что при нормальном проявлении в присутствии р-рителей AgBr последнее не успевает перейти в р-р и восстановление идет в твердой фазе. А. Х.

25235. **Зависимость процесса проявления от температуры.** **Шишкина Н. Н.**, Успехи науч. фотографии. Т. 3, М., Изд-во АН СССР, 1955, 195—203

Приведены результаты работ автора и Г. П. Файермана, показывающие, что скорость проявления пропорциональна разности потенциалов ΔE окислительно-восстановительных систем, участвующих в р-ции. Так, для хим. проявления метолом (I) и *n*-аминофенолом (II) плотность D при данном времени проявления t и величина, обратная t, необходимому для получения данной D, пропорциональны ΔE и pH. Подобная зависимость наблюдается также при цветном и физ. проявлении. Для проявляющих в-в родственного хим. строения — I и II — характеристич. кривые, полученные при одинаковых окислительно-восстановительных потенциалах E_n проявителей (80—197 *мв*), близки между собой. Эта близость сохраняется при изменении т-ры в интервале 10—25°, если pH подобраны таким образом, чтобы значения E_n для I и II оставались одинаковыми. Скорости проявления v в-вами различного хим. строения — I и гидрохиноном (III) — различны при равных E_n, так как скорость р-ции в общем случае не однозначно определяется ее свободной энергией. Графики зависимости v и E_n от т-ры (5—30°) для I, II и III показывают, что для II v и E_n сильнее изменяются с т-рой, чем для I, а для III так же изменяются с т-рой, как для I. А. Х.

25236. **Кинетика проявления солями ванадия.** **Фортмиллер, Джеймс** (The kinetics of development by vanadium salts. Fortmiller L. J., James T. H.), J. Soc. Motion Picture and Telev. Engrs, 1954, **62**, № 3, 251—252 (англ.)

Исследована кинетика проявления позитивной кинопленки ионами V^{2+} в ванадиевом проявителе (РЖХим, 1955, 44465). Плотность D проявленного Ag непрерывно измерялась в ходе проявления при помощи ИК-лучей, проходящих через плексигласовую реакционную камеру и регистрируемых фотоумножителем в схеме с самописцем. Скорость проявления выражается ур-нием $D = D_\infty [1 - \exp(-kt)]$, где k — константа скорости, t — время. Зависимость $\lg v = f(1/T)$ выражается прямой. Энергия активации проявления ~6,5 *ккал/моль*. В интервале общей конц-ии $V^{2+} + V^{3+}$ от 0,025 до 0,10 M и содержании V^{2+} от 21 до 99%, в присутствии 0,38 M HBr и 0,05 M H_2SO_4, v пропорциональна конц-ии V^{2+} и не зависит от конц-ии V^{3+}, т. е. не зависит от редокс-потенциала системы. В 0,32 M H_2SO_4 v слабо возрастает с увеличением конц-ии KBr в интервале 0—0,35 M; скорость проявления вуали уменьшается с увеличением конц-ии KBr от 0 до 0,06 M, проходит через минимум и снова возрастает. Последнее приписано растворяющему действию KBr на AgBr. Авторы полагают, что скорость р-ции определяется скоростью диффузии ионов V^{2+} через слой желатины. А. Х.

25237. **Воздействие ультразвука на растворы углеводов.** **Хенох М. А.**, Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 5, 928—932

См. РЖХим, 1955, 33747. Б. К.

25238. **Химическая реактивность CF_4 и C_2F_4, вызванная электрическим разрядом.** **Вейс** (Chemical reactivity of CF_4 and C_2F_4 induced by electrical discharge. Weisz Paul B.), J. Phys. Chem., 1955, **59**, № 5, 464—466 (англ.)

Изучались хим. р-ции CF_4 и C_2F_4 при электронной активации в условиях тлеющего разряда, созданного в безэлектродном реакционном сосуде при наложении радиочастотных колебаний на внешние электроды. CF_4 пропускался через тлеющий разряд со скоростью 60 *см³/мин* при давл. 10 *мм* рт. ст. До 60% CF_4 подвергаются превращению при 100° согласно ур-нию: $5CF_4 + 5SiO_2 = 3CO_2 + 2CO + O_2 + 5SiF_4$. Масс-спектрометрич. изучение показало, что р-ции $CF_4 \rightarrow CF_4^+ + \bar{e}$ не происходит. Результатом электронно-ионизационного процесса может быть р-ция: $CF_4 = CF_3^{2+} + F^- + \bar{e}$, требующая 43,8 *эв*. При действии холодного электрич. разряда происходят р-ции конденсации C_2F_4, ведущие к образованию жидких моноолефинов. Отсутствие взаимодействия с SiO_2 указывает на отсутствие в продуктах р-ции F или F_2. В зависимости от условий опыта образуется различное кол-во C_2F_4, C_2F_6, C_3F_6. В. Д.

25239 Д. **Сенсибилизация внутреннего фотоэффекта в галогенидах серебра и таллия органическими красителями.** Акимов И. А. Автореф. дисс. канд. физ.-матем. н., Гос. оптич. ин-т, 1955

См. также: Фотохимия 27072. Радиац. химия 22513, 25514, 25527, 25897, 27125. Др. вопр 25896

РАСТВОРЫ. ТЕОРИЯ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

25240. **О форме и содержании диффузионных уравнений.** Кристиансен (Über Form und Inhalt der Diffusionsgleichungen. Christiansen J. A.), Z. Elektrochem., 1955, 59, № 5, 340—342 (нем.)

Подчеркивается, что при выводе ур-ния диффузии должны быть учтены изменения кинетич. энергии, соответствующие изменениям средней линейной скорости частиц, движущихся в направлении диффузии. Сделав такой учет, автор получает ур-ние, подобное волновому ур-нию Шредингера, в которое вместо $h/4\pi m$ подставлена величина коэфф. диффузии D. Подобный результат был получен ранее (Fényes I., Z. Phys., 1952, 132, 81). В. С.

25241. **Линейная ассоциация в растворе. II. Аналитическое решение.** Джайнел, Шерган (Linear association in solution. II. Analytical solution. Ginell Robert, Shurgan Joel), J. Chem. Phys., 1955, 23, № 7, 1356 (англ.)

В развитие предыдущей работы (сообщение I, РЖХим, 1956, 15688), где был обсужден графич. метод, рассматривается новый аналитич. метод определения двух констант, входящих в ур-ния, описывающие случай линейной ассоциации в р-рах. На основании аналитич. метода заново рассчитаны значения обеих констант для той же самой системы фенантрен — этанол, которая рассматривалась в цит. выше работе. Полученные величины очень близки к значениям, найденным графич. методом, но величина ошибки в определении второй константы уменьшалась. Аналитич. путь особенно полезен в том случае, когда эксперим. данные не очень точны. В. С.

25242. **Об ионизации и автокомплексообразовании теллуровой кислоты.** Антикайнен (On the ionisation and autocomplex formation of telluric acid. Antikainen P. J.), Suomen kem., 1955, 28, № 7—8, 135—141 (англ.)

Хингидронным электродом измерены pH р-ров ортотеллуровой к-ты (I) (конц-ии C от 0,0095 до 0,9899 M) при 25° и разных ионных силах I, изменявшихся путем введения KCl. Значения термодинамич. констант равновесия (K) вычислялись экстраполяцией к $I \to 0$ с помощью ур-ний теории Дебая — Гюккеля. В р-рах с $C < 0{,}01\ M$ I функционирует как одноосновная к-та (HT), причем $K_1 = 2{,}448 \cdot 10^{-8}$. Снижение pH, наблюдаемое при росте C, связано с образованием незначительных кол-в полиметателлуровой к-ты (HTm), преимущественно димера. Для процесса $HTm \rightleftarrows H^+ + Tm^-$, $pKm = 6{,}570$ и $m = 2{,}378$. Конц-ия Tm^- равна $5 \cdot 10^{-4}$ при $C = 1\ M$, и $3 \cdot 10^{-5}$ при $C = 0{,}10\ M$. Кажущаяся термодинамич. константа диссоциации I равна $2{,}448 \cdot 10^{-8} + 2{,}680 \cdot 10^{-7}\ C^{1{,}378}$. И. Р.

25243. **Активности и коэффициенты активности в тройных системах.** Мак-Кей (Activities and activity coefficients in ternary systems. McKay H. A. C.), Trans. Faraday Soc., 1953, 49, № 3, 237—242 (англ.)

Термодинамику тройных и более сложных систем автор предлагает рассматривать путем решения систем дифференциальных ур-ний вида: $(\partial \ln a_1/\partial n_2)_{n_1 n_3} = (\partial \ln a_2/\partial n_1)_{n_2 n_3}$ (1), а также $(\partial \ln a_1/\partial \ln a_2)_{n_1 n_3} = (\partial n_2/\partial n_1)_{a_2 n_3}$ (2) (a—активности компонентов, n—числа молей), благодаря чему открываются новые возможности для нахождения двух неизвестных a_1 и a_3, при одной известной a_2. Вводя молярные отношения n_1/n_3 (или моляльности m), в качестве переменных вместо n, коэфф. активности γ и осмотич. коэфф. φ, можно путем интегрирования ур-ний (1) и (2) получить для каждого компонента ряд новых зависимостей между этими величинами, из которых главная $\ln \gamma_1 = \int_0^{m_1} [(\varphi - 1)/m_1]\, dm_1 + (1 + \nu_2 m_2/\nu_1 m_1) \times \int_0^{m_1} (\partial\varphi/\partial m_1)_{m_2} \cdot dm_1$ (для р-ров электролитов вместо m_1 вводят $m_1^{1/2}$), позволяющая находить γ_1 из данных по упругости пара р-ров двух электролитов (РЖХим, 1953, 6152) и неэлектролитов, в системах со ступенчатым комплексообразованием и, кроме того, в системах с распределением компонентов между жидкими фазами и при гетерогенном ионном обмене. В. А.

25244. **Коэффициенты активности в системах $HCl + (Li, Na, K, NH_4)Cl + H_2O$.** Мак-Кей (Activity coefficients in the systems $HCl + (Li, Na, K, NH_4)Cl + H_2O$. McKay H. A. C.), Trans. Faraday Soc., 1955, 51, № 7, 903—909 (англ.)

На основании анализа литературных данных по э. д. с. и растворимостям рассмотрена применимость правила Харнеда (Харнед Г., Оуэн Б. Физическая химия растворов электролитов. М., 1952, 427—436) к указанным в заголовке системам. Отмечается наличие значительных отклонений изученных систем от правила Харнеда, в меньшей степени у системы $HCl + LiCl + H_2O$, в большей — у системы $HCl + KCl + H_2O$. Несмотря на то, что γ°_{KCl} и $\gamma^\circ_{NH_4Cl}$ почти идентичны, в случае р-ров, содержащих HCl, обе соли различным образом отклоняются от правила Харнеда. Обзор эксперим. данных показывает, что вообще отклонения от правила Харнеда у 1,1 электролитов более значительны, чем предполагалось ранее. В. А.

25245. **Исследование растворов ацетата меди в присутствии «родовиола» (поливинилового спирта).** Дусе [Étude des solutions d'acétate de cuivre en présence de rhodoviol (alcool polyvinylique). Doucet Y.], J. phys. et radium, 1955, 16, № 3, 31S (франц.)

Уточнялись результаты предыдущего исследования (РЖХим, 1955, 31305). Показано, что перемешивание уменьшает сопротивление р-ра (которое возрастает при добавлении родовиола, вероятно, вследствие увеличения вязкости), достигая через 18—24 часа предела, значение которого приблизительно равно сопротивлению р-ра чистой соли. Ф. М.

25246. **Изучение термоэлектрических методов определения изотоничности.** Гойан, Рек (A study of thermoelectric methods for determing isotonicity. Goyan Frank M., Reck Donald), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1955, 44, № 1, 43—47 (англ.)

Предлагается выражать изотоничность данного водн. р-ра через весовую конц-ию водн. р-ра NaCl, изотоничного с данным. Обсуждены различные термоэлектрич. методы прямого определения изотоничности р-ров, сводящиеся к прецизионным измерениям разности т-р (ΔT), возникающей при экспозиции термически изолированных образцов в камерах с постоянной влажностью. ΔT представляет собой величину порядка нескольких $\mu в$ и вызывается различием в упругости пара образцов (для изотоничных р-ров $\Delta T = 0$). И. З.

25247. **Исследование вязкости, плотности и критических температур растворов спиртов в монокарбоновых кислотах.** Голик А. З., Орищенко А. В.,

Равикович С. Д., Соломко В. П., Рощина Г. П., Шиманский Ю. И., Укр. хим. ж., 1955, **21**, № 3, 318—326

В связи с предложенной авторами приближенной классификацией р-ров, основанной на учете молекулярной структуры компонентов и различий в характере межмолекулярного взаимодействия, изучен ряд физ. свойств молекулярно смешивающихся (МС) р-ров, компоненты которых интенсивно взаимодействуют между собой. Исследованы вязкость (ν), плотность (*d*) и крит. т-ры ($T_{кр}$) р-ров этилового, пропилового и бутилового спиртов в уксусной, масляной и капроновой к-тах. Опыты по измерению ν и *d* р-ров проводились в условиях, исключающих заметное влияние этерификации на физ. свойства. Во всех случаях $T_{кр}$ р-ра растет с ростом конц-ии компонента, обладающего более высокой $T_{кр}$. В отличие от ранее исследованного типа р-ров с компонентами со сходной молекулярной структурой (Голик А. З. и др., Укр. хим. ж., 1951, **17**, 627) в данном случае кривые температурной зависимости чистых жидкостей и р-ров не располагаются в порядке, определяемом концентрационным изменением $T_{кр}$ р-ров. Изотермы ν в большинстве случаев имеют сложный вид, а изотермы уд. объемов выпуклы к оси конц-ий. Эти факты указывают на взаимодействие между компонентами р-ра, которое имеет место еще до начала р-ции этерификации. При этом исключается возможность получения изовязкостных р-ров. Из ф-лы Френкеля для температурной зависимости ν рассчитаны значения энергии активации вязкого течения (B/R) и предэкспоненциального множителя и построена их концентрационная зависимость, которая для B/R сходна с таковой для ν. В. С.

25248. Измерения скоростей звука при изучении свойств жидкостей и жидких растворов. Коллинс, Навиди, Фридман (Sonic velocity measurements in study of liquid and liquid solution properties. Collins F. C., Navidi M. H., Friedman L. P.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 6, 1181—1182 (англ.)

На основании теории жидкого состояния, учитывающей наличие свободного объема в жидкости, получено выражение для скорости звука u_s, как функции от отношения V_0/V, где V — действительный объем жидкости и V_0— так называемый несжимаемый молярный объем. Измеряя эксперим. u_s, определяют V_0, что дает возможность вычислить составляющую вязкости, обусловленную переносом кол-ва движения, а также внутреннее давление как в индивидуальных жидкостях, так и в р-рах. Изучение связи между избыточным внутренним давлением в неидеальных р-рах и теплотами смешения может быть использовано при исследовании внутренних степеней свободы движения молекул в р-рах. Б. К.

25249. Применение осмотического метода к изучению водных растворов ферроаквапентацианидов. Эмшвиллер, Кон, Легро (Application de l'osmose aux solutions aqueuses des ferroaquopentacyanures. Emschwiller Guy, Cohn Charlotte, m-me, Legros Jacqueline, m-lle), C. r. Acad. sci., 1954, **239**, № 19, 1213—1215 (франц.)

Ранее полученные результаты кинетич. изучения р-ции ферроаквапентацианидов (I) с нитрозобензолом были объяснены существованием в водн. р-рах I ионов мономеров и ионов полимеров (РЖХим, 1955, 7177). Для подтверждения этого предположения применен осмотич. метод Дюкло и Кон и последующий колориметрич. анализ. Установлено, что р-ры I состоят из двух типов соединений: диализующегося и недиализующегося, причем их отношения такие же, как отношения мономеров к полимерам. М. Л.

25250. Диффузионный метод определения термодинамических характеристик твердых растворов. Жуховицкий А. А., Крюков С. Н., Яницкая М. Е., Голицын А. Г., Докл. АН СССР, 1955, **102**, № 1, 121—124

Описан простой метод определения термодинамич. характеристик р-ров с использованием меченых атомов. Новая методика, названная авторами диффузионной, основана на линейности ур-ния диффузии. Если диффузия компонента от испытываемого образца к приемнику происходит через газовую фазу, то диффузионный поток будет пропорционален конц-ии на границе образца. Измеряя приток в-ва на приемнике, можно получить величину, пропорциональную упругости пара компонента, что позволяет рассчитать все термодинамич. характеристики р-ра. Простой прибор, состоящий из двух кварцевых трубок, вставленных одна в другую, содержит образец (донор), приемник (акцептор) и устройство, обеспечивающее диффузионное сопротивление в газовой фазе. Измерения ведутся в вакууме при давл. 10^{-4} *мм* рт. ст. Для эксперим. проверки метода проведено измерение теплоты испарения Ag и его термодинамич. активности в сплаве с Au. Полученные данные хорошо совпадают с литературными. Величина квадратичной ошибки составляет 0,25%. В. С.

25251. Самодиффузия и диффузия в бинарных твердых растворах. Жуховицкий А. А., Крюков С. Н., Яницкая М. Е. Применение радиоактивных изотопов в металлургии. М., Металлургиздат, 1955, сб. 34, 7—35

В рамках метода переходного состояния для механизма «вакансий» и обменного рассмотрена зависимость коэфф. самодиффузии от конц-ии р-ра и связь его с коэфф. диффузии. Проанализировано соотношение между коэфф. самодиффузии в р-ре и коэфф. самодиффузии в чистом компоненте и в бесконечно разб. р-ре этого компонента в другом, а также связь между диффузионными и термодинамич. характеристиками р-ров. Термодинамич. характеристики не определяют целиком диффузионных, которые зависят также от свойств переходного состояния. Кроме того, диффузионные характеристики определяются локальными свойствами, а термодинамич. являются усредненными. Для систем Ag — Au, Ag — Cu, Ag — Sn измерены концентрационные зависимости коэфф. самодиффузии методом тонкого слоя, а для системы Ag — Au новыми изложенными в работе методами измерены коэфф. активности. Анализ опытных данных подтверждает выводы о наличии двух процессов, которые проявляются на графике [ln D, ($^1/T$)] в переломе, подобном вызванному пограничной диффузией. Значительное влияние малых добавок Cu к Ag на его коэфф. диффузии иллюстрирует недостаточность термодинамич. характеристик р-ра. А. Ж.

См. также: Растворимость 25101, 25102, 25119, 25121, 25122, 25131, 25871. Диффузия 25259. Структура р-ров 24860, 24874, 25027, 25030—25033, 25081, 25126, 25127. Кислотно-основные равновесия 25349. Др. вопр. 25039

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

25252. О проводимости жидких диэлектриков. Харт, Симмонс (A note concerning the conductivity of liquid dielectrics. Hart John, Simmons D. A.), Canad. J. Phys., 1955, **33**, № 2, 54—57 (англ.)

Измерялось изменение во времени *t* тока *i* между двумя парами одинаковых Pt-электродов (Э) (проме-

жуток между Э 0,5 *см*), погруженными в $CHCl_3$ при напряжении между Э 600 *в*. Одна пара Э сразу же после измерения i вынималась, а затем опять погружалась. i между остававшимися в жидкости Э со временем уменьшался быстрее, чем между периодически вынимавшимися Э. Судя по величине разности между этими двумя кривыми (i, t), эффекты поляризации Э и уменьшения конц-ии ионов в жидкости — величины одного порядка. Одна пара латунных Э после достижения миним. значения i периодически вынималась из ячейки на 1 мин. и затем снова погружалась в жидкость. После каждого извлечения Э ток насыщения повышался, что также подтверждает наличие двух упомянутых эффектов. Установлено, что сопротивление системы не зависит от напряженности вплоть до 1,2 *кв/см*. Отмечается, что в предыдущие результаты исследования подвижности ионов требуется внести поправки, так как ранее не учитывались электродные эффекты. С. Ш.

25253. **Нормальные потенциалы. Маркос-де-Лануса, Наварро-Беато** (Potenciales normales. Marcos de Lanuza Julio, Navarro Beato José), Ion, 1955, 15, № 170, 493—498, 528 (исп.)

Обзор. Библ. 35 назв. В. Ш.

25254. **Электродвижущая сила цепи H_2 | HCl (газ), AgCl (тв.) | Ag при 25°. Значения э. д. с., рассчитанные для интервала температур от 0 до 40. Астон, Гиттлер** (The electromotive force of the cell H_2, HCl (g), AgCl (s), Ag (s) at. 25°. Derived values for 0 to 40. Aston J. G., Gittler Frank L.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 2, 3173—3174 (англ.)

При помощи описанной авторами методики (РЖХим, 1956, 25070) измерена э. д. с. цепи H_2|HCl (газ),AgCl| |Ag (*A*) с применением в качестве р-рителя CH_3COOH с добавкой H_2O. Из этих данных и парц. давлений H_2 и HCl рассчитано стандартное значение э. д. с. цепи *A*: $E°_{газ} = -0{,}1509 \pm 0{,}0003$ абс.*в* (при 25°). Измерена также э. д. с. цепи H_2|HCl (водн.),AgCl. Ag (*B*) при 25° в интервале конц-ий HCl от 0,18 до 0,27 н. ($0{,}2221 \pm \pm 0{,}00008$ абс. *в*). Используя значения парц. давлений HCl над водн. р-рами HCl различной конц-ии, полученные ранее (Randall M., Young L., J. Amer. Chem. Soc., 1929, 50, 989) и найденное значение э. д. с. цепи *B*, авторы рассчитали $E° = -0{,}1506$ абс.*в*. Приняв среднее значение $E° = -0{,}1508 \pm 0{,}0002$ абс.*в* и использовав литературные данные для энтропий, авторы вычислили $E°$ для интервала т-р 0—40°. Ю. Т.

25255. **Об электрохимическом поведении некоторых сульфидов тяжелых металлов. Ноддак, Врабец** (Über das elektrochemische Verhalten einiger Schwermetallsulfide. Noddack W., Wrabetz K.), Z. Elektrochem., 1955, 59, № 2, 96—102 (нем.)

Определялись потенциалы электродов из AgS, Cu_2S и PbS в р-рах сульфатов или нитратов соответствующих металлов в интервале конц-ий, равных соответственно 10^{-1}—10^{-7}, 10^{-1}—$5 \cdot 10^{-5}$ и 10^{-1}—10^{-4} *M*. Показано, что в этих интервалах конц-ий выполняется ур-ние Нернста. Измерялась э. д. с. цепи MS | р-р соли M|M для AgS, Cu_2S, CuS и PbS. На примере электрода из AgS показано, что избыточное содержание S в AgS приводит к сдвигу его потенциала в положительную сторону, тогда как при стехиометрич. содержании S в AgS потенциал последнего равен потенциалу Ag. Э. д. с. этой цепи равна: для Cu_2S-электрода 0,1335, для CuS 0,24 и для PbS 0,497 *в*. Н. П.

25256. **Применение различных металлов при исследовании органических соединений методом электродвижущей силы. Сообщение II. Комплексные органические соединения. Куликова Р. М.**, Тр. Томского ун-та, 1954, 126, 103—114

Измерены э. д. с. пар электродов Zn—Cu, Sb—Zn, Sb—Al и Al—Zn в системах фенол (I)—нитробензол (II), I—бензофенон и изовалериановая к-та (III)—II, ранее исследованных с помощью электродов Na—Pt, а также в системах этилпропионат (IV)—I, уксусноизоамиловый эфир — I, анилин — I, ацетоуксусный эфир (V)—III, IV—III, анилин—III, V—I и I—II. Определены показатели преломления и электропроводность (Э) для IV—I и I—II, а также показатель преломления для III—II. Результаты, полученные для первых трех систем, в основном совпадают с данными других авторов. В системе IV—I обнаружены два максимума при 60 и 90 мол.% I, в системе изоамиловый эфир — I один максимум при 90 мол.% I, в системе анилин — I один максимум при 80 мол.% I, в системе анилин — III один резко выраженный максимум при эквимолекулярном соотношении компонентов, в системе V—I три максимума при 30, 50 и 70 мол.% I. В остальных системах комплексообразования не установлено. Э систем V—I и I—II ввиду большого сопротивления не поддается измерению, а показатели преломления в системах III—II, V—I и I—II аддитивны. Из полученных данных следует, что I является более сильным комплексообразователем, чем II, III и V. Отмечается, что метод э. д. с. более чувствителен, чем метод измерения Э и показателя преломления. Сообщение I см. РЖХим, 1955, 42692. С. Ж.

25257. **Термоэлектрические явления в гальванических элементах. Холтан** (Thermoelectric phenomena in galvanic cells. Holtan Hans), Proc. Koninkl. nederl. akad. wetensch., 1954, B57, № 5, 592—595 (англ.)

На основании общих положений термодинамики необратимых процессов получены выражения, связывающие э.д.с. гальванич. цепи, в которой имеется градиент т-ры (но отсутствуют градиенты конц-ий), с э.д.с. соответствующей изотермич. цепи и э.д.с. «чистых» термоцепей, не содержащих различных электродов, а именно, э.д.с. ($\Delta\varphi_t$) правильно разомкнутой цепи: $E_A |_T$ электролит $|_{T+\Delta T} E_B$ в случае, если внешнее соединение металлов M_A и M_B, служащих токоотводами электродов E_A и E_B, соответственно, находится при т-ре T, равна: $\Delta\varphi_t = {}_B\Delta\varphi_{th} + \Delta\varphi_{is,T}$ (1), где ${}_B\Delta\varphi_{th}$— э.д.с. термоцепи: $E_B |_T$ электролит $|_{T+\Delta T} E_B$, а $\Delta\varphi_{is,T}$ — э.д.с. изотермич. цепи: $E_A |_T$ электролит $|_T E_B$. Если же внешнее соединение M_A / M_B находится при т-ре $T + \Delta T$, то $\Delta\varphi_t = {}_A\Delta\varphi_{th} + \Delta\varphi_{is,T+\Delta T}$ (2), где ${}_A\Delta\varphi_{th}$ — э.д.с. термоцепи $E_A |_T$ электролит $|_{T+\Delta T} E_A$, а $\Delta\varphi_{is,\,T+\Delta T}$ — э.д.с. соответствующей изотермич. цепи при т-ре $T + \Delta T$. Разница между обоими значениями $\Delta\varphi_t$ равна термо-э.д.с. цепи: $M_A |_T M_B |_{T+\Delta T} M_A$, а из (1) и (2) эта разница равна ${}_A\Delta\varphi_{th} + (\partial\Delta\varphi_{is}/\partial T)\,\Delta T - {}_B\varphi_{th}$. Этот вывод совпадает с полученной ранее (РЖХим, 1955, 7217) ф-лой для температурного коэфф. э.д.с. изотермич. цепи; таким образом, полученные в настоящей статье ф-лы являются обобщением развитой ранее теории. Они допускают простую эксперим. проверку. В приведенной записи эти ф-лы справедливы только при употреблении американской системы знаков э.д.с., тогда как ранее (см. ссылку) употреблялась европейская система знаков. И. З.

25258. **О соответствии между термоцепями и изотермическими цепями. Холтан, Крог-Му** (On the correspondence between thermocells and isothermall cells. Holtan Hans, Jr, Krogh-Moe Jan), Acta chem. scand., 1955, 9, № 6, 1022—1024 (англ.)

В продолжение работ (РЖХим, 1955, 7217, см. пред. реф.) для проверки выведенной одним из авторов зависимости между температурным коэфф. изотермич.

цепи $(d\varphi/dT)_{is}$ и э.д.с. соответствующих термоцепей $(d\varphi/dT)_j$ ($j = 1$ или 2) сопоставлены оригинальные и литературные данные для цепей Ag, AgCl | HClaq | Pt (H_2) (1) и Ag, AgCl | MClaq, Hg_2Cl_2 | Hg (2) и соответствующих им термоцепей: Pt (H_2) $|_T$HClaq $|_{T+\Delta T}$Pt (H_2) (3), Ag, AgCl $|_T$HClaq $|_{T+\Delta T}$AgCl, Ag (4) и Hg, Hg_2Cl_2 $|_T$ MClaq $|_{T+\Delta T}$ Hg (5). Согласно эксперим. данным автора $d\varphi/dT$ при 25° для (3) равен +0,60 *мв/град* (американская система знаков), для (5) $d\varphi/dT = +0,30$ *мв/град*; для (2) $(d\varphi/dT)_{is} = 0,34$ *мв/град*. Для обеих изотермич. цепей эксперим. данные в пределах ошибок опыта совпадают с вычисленными по основной ф-ле: $(d\varphi/dT)_1 - (d\varphi/dT)_2 = (d\varphi/dT)_{is} + (\Delta\varphi/\Delta T)_m$, где $(\Delta\varphi/\Delta T)_m$ — термо-э.д.с. для границы двух металлов, служащих материалом электродов. И. З.

25259. **Термодиффузионные потенциалы в неизотермических электролитических системах. Часть 3. Связь между коэффициентами Сорэ для электролитов и начальными термо-э. д. с. неизотермических цепей. Террелл, Колледж** (Thermal diffusion potentials in non-isothermal electrolytic systems. Part 3.— The relation of Soret coefficients of electrolytes to the initial thermo-electric powers of non-isothermal cells. Tyrrell H. J. V., Colledge R.), Trans. Faraday Soc., 1954, 50, № 10, 1056—1066 (англ.)

В продолжение работы (часть 2, Tyrrell H. J. V., Hollis, Trans. Faraday. Soc., 1952, 48, 893; см. также РЖХим, 1955, 1852) экспериментально исследовалась связь между температурными коэфф. $(d\varphi/dT)$ начальной э.д.с. (φ) неизотермич. цепей типа: электрод (Э)| $|_T$ электролит $|_{T+\Delta T}$ Э, в которых отсутствует градиент конц-ии, и коэфф. Сорэ (σ) для данных электролитов. $d\varphi/dT = d\varphi^\circ/dT + (d\varphi/dT)_{sol} + (2,303R / zF) \lg m + (2,303R/zF) (0,8\sqrt{I})$, где $d\varphi^\circ/dT$ — температурный коэфф. обратимого потенциала Э при активности потенциалопределяющего иона, равной 1, I — ионная сила р-ра, m — его молярность, а $(d\varphi/dT)_{sol}$ — термодиффузионный потенциал в момент приложения к системе градиента т-ры. В соответствии с термодинамикой необратимых процессов для идеального, изобарного р-ра: $(d\varphi/dT)_{sol} = -\Sigma t Q_i^*/z_i FT$, где t_i, z_i, Q_i^* — числа переноса, заряд и теплота переноса i-го иона. Из эксперимента непосредственно определима величина $P = d\varphi^\circ/dT + (d\varphi/dT)_{sol}$. Для 1,1 электролита (MX) $P_{мx} = (d\varphi^\circ/dT) + (Q_x^* / FT) - (t_м (Q_м^* + Q_x^*) / FT)$ (1), а коэфф. Сорэ: $\sigma_{мx} = -(Q_м^* + Q_x^*)/2RT^2$ (2). Полагая, что для солей с общим анионом (MX и NX) Q_x^* постоянна, авторы приходят к ф-ле: $\sigma_{Nx} = -(F \Delta P/2RT\ t_N) + (t_м/t_N)\sigma_{мx}$, связывающей σ обеих солей с экспериментально определяемой величиной ΔP. Аналогичные зависимости получены также для 1,2-электролитов; полученные зависимости экспериментально проверялись для ряда цепей с Ag-электродами в р-рах $AgNO_3$ с NH_4NO_3, KNO_3, HNO_3 и $Ba(NO_3)_2$ и с Ag/AgCl-электродами в р-рах HCl и NH_4Cl, а также сравнивались с литературными данными сходных измерений в р-рах LiCl, NaCl, KCl, $ZnCl_2$ и $BaCl_2$. Точного колич. совпадения теории с опытом нельзя было ожидать ввиду отсутствия данных по σ в разб. р-рах. Получено, однако, хорошее качественное соответствие электрохим. измерений с известными знаками σ и порядками их величин. Выведенные из этих измерений ряды солей с общими ионами, расположенные по убыванию σ, в общем, совпадают с рядами, полученными из данных по непосредственному измерению σ. И. З.

25260. **Термодиффузионные потенциалы в неизотермических электролитических системах. Часть 4. Сравнение результатов измерения для изотермических и неизотермических цепей. Террелл** (Thermal diffusion potentials in non-isothermal electrolytic systems. Part 4.— Comparison of measurements on isothermal and non-isothermal cells. Tyrrell H. J. V.), Trans. Faraday Soc., 1955, 51, № 3, 383—389 (англ.)

Сопоставлены различные литературные данные и данные автора по э. д. с. различных изотермич. и неизотермич. цепей с целью, с одной стороны, проверки их согласованности между собой и, с другой стороны, для дальнейших расчетов коэфф. Сорэ по развитой ранее (см. пред. реф.) теории. Рассмотрены цепи: Pt(H_2)$|_T$ HX в воде $|_T$AgX, Ag (X — галоид); Pt, (H_2)$|_T$ HX в воде $|_{T+\Delta T}$ Pt (H_2); Ag,AgCl $|_T$ HCl в воде $|_{T+\Delta T}$ AgCl,Ag и др. Показано, что расхождение между данными лучших работ в рассматриваемой области не превосходит, как правило, ошибок опыта, что указывает на высокую точность новых измерений с неизотермич. цепями. Показано далее, что значения коэфф. Сорэ, вычисленные здесь и ранее (см. ссылку), хорошо согласуются с данными непосредственных измерений термодиффузии. Это подтверждает основные выведенные автором соотношения и указывает также на малую зависимость коэфф. Сорэ от конц-ии в области конц-ии р-ров 1—0,01 н., так как непосредственные измерения термодиффузии, в отличие от рассматриваемых здесь опытов, проводились не в разб., а в довольно конц. р-рах. И. З.

25261. **Об электрическом заряде водородного электрода на ртути. Эньё** (水銀水素電極面の荷電量について. 延與三知夫) 觸媒, Сёкубай, Catalyst, 1955, №11, 16—25 (япон.; рез. англ.)

Определено кол-во электричества, необходимое для заряжения новой поверхности водородного электрода на Hg в 0,01 и 0,1 н. HCl, путем измерения тока, протекающего через каплю Hg при постоянном потенциале электрода и различных скоростях увеличения поверхности капли. Ток заряжения линейно возрастает с ростом скорости увеличения поверхности. Измерения выполнены при различных перенапряжениях (η) в пределах 0,15—0,55 *в*. Между величиной заряда поверхности и η наблюдается линейная зависимость (коэфф. наклона 18,2 μ *к/см²в*). Скачкообразное возрастание заряда с η, отмеченное Хонда, не наблюдалось. С. Ж.

25262. **Пятнадцатилетние исследования в области электрохимии металлов. Пьонтелли** (Quindici anni di ricerche sull' elettrochimica dei metalli. Piontelli Roberto), Ricerca scient., 1955, 25, № 4, 750—775 (итал.; рез. франц., англ., нем.)

Обзор работ автора и его сотрудников. Библ. 163 назв. Н. Д.

25263. **Полярографическое исследование поляризации твердых и жидких электродов. Делимарский Ю. К., Городыский А. В.** (Полярографічне дослідження поляризації твердих та рідких електродів. Делімарський Ю. К., Городиський О. В.), Доповіді Академії наук УРСР, 1955, № 5, 462—464 (укр., рез. русс.)

Исследовалась поляризация (П) твердых и жидких электродов из одного и того же металла при выделении на них одноименных ионов. По наличию перегибов на поляризационных кривых в той области, которая соответствует выделению ионов исследованных металлов, устанавливалось наличие электрохим. П. Поляризационные кривые снимались на полярографе с автоматич. записью. Исследовалось выделение Ga на твердых и жидких Ga-электродах из 0,02 н. $GaCl_3$ на фоне

насыщ. р-ра LiCl в смеси одинаковых объемов эфира и ацетона при 25°. Изучалось также выделение Hg на твердом и жидком Hg-электродах из 10^{-3}—$5\cdot10^{-3}$ н. $Hg_2(NO_3)_2$ в смеси из 3 объемов 0,1 н. KNO_3 и 10 объемов CH_3OH при —45 и —35°. Установлено, что при разряде одноименных ионов на жидких Ga- и Hg-электродах возникает только концентрационная П, а на тех же тв. электродах—также электрохим. П. А. К.

25264. Электролитическое образование кристаллических центров на платиновых шарообразных монокристаллических электродах. Каишев, Мутафчиев (Elecktrolytische Keimbildung auf kugelförmigen Pt-Einkristallelektroden. Kaischew R., Mutaftschiew B.), Z. phys. Chem. (Leipzig), С целью колич. проверки ур-ния Фольмера $I =$ 1955, **204**, № 5—6, 334—347 (нем.); Изв. Българ. АН Отд. физ.-мат. и техн. н. Сер. физ., 1954 (1955), **4**, 105—117 (болг.; рез. русс., нем.)

С целью колич. проверки ур-ния Фольмера $J = K\exp(-K'/\eta^2)$ (I — скорость образования кристаллич. зародышей (КЗ), η — перенапряжение и K и K'— постоянные), изучено электролитич. образование КЗ на Pt-катоде-монокристалле при электроосаждении Hg и Ag. Ввиду малого сопротивления электролита напряжение импульса E приравнивается к η. После наложения определенного импульса катод фотографировался, осадок анодно растворялся и вновь давался катодный импульс и т. д. Для каждого E делалось 20—30 снимков, из которых определялось число КЗ на различных кристаллич. гранях. Показано, что при электроосаждении Hg из 2,7 н. $Hg_2(NO_3)_2$+ 0,3 н. HNO_3 при 30° капли Hg выделяются преимущественно на октаэдрич. грани и мало — на куб., особенно при низких E (66—76 *мв*). В случае электроосаждения Ag из 6 н. $AgNO_3$+ 0,2 н. HNO_3 при 36° КЗ образуются преимущественно на грани октаэдра. При увеличении конц-ии HNO_3 и уменьшении конц-ии $AgNO_3$ осаждение Ag на различных гранях становится более равномерным. Сопоставление скоростей образования КЗ показывает, что наблюдается линейная зависимость между lg N (N — число КЗ, образующихся в единицу времени на единице поверхности) и $1/\eta^2$. При вычислении из наклона кривой (lg N,$1/\eta^2$) уд. поверхностной энергии границы раздела Hg — р-р и угла смачивания α получены гораздо более низкие величины α, чем наблюдающиеся на опыте. Несовпадение объясняется, повидимому, преимущественным образованием КЗ на активных участках, где α меньше. Высказывается мнение, что обнаруженное значительное различие скорости образования КЗ на разных кристаллич. гранях монокристалла Pt связано с различной работой образования КЗ на этих гранях. С. З.

25265. Перенапряжение и спиральные фронты роста при электрокристаллизации серебра. Каишев, Будевский, Малиновский (Überspannung und Spiralfronten bei der Elektrokristallisation des Silbers. Kaischew R., Budewski E., Malinowski J.), Z. phys. Chem (Leipzig), 1955, **204**, № 5—6, 348—356 (нем.); Изв. Българ. АН. Отд. физ.-мат. и техн. н. Сер. физ., 1954 (1955), **4**, 93—104 (болг.; рез. русс., нем.).

С целью оценки величины перенапряжения η образования двумерного зародыша фотомикроскопич. методом исследован фронт роста в процессе электроосаждения Ag на монокристалле Ag из р-ра 6 н. $AgNO_3$, подкисленного HNO_3, при 45° в интервале кажущихся плотностей тока 50—200 *ма/см.*² Показано, что по грани [100] распространяется спиральный фронт роста. На основании теории кристаллизации для спирального фронта роста выведена ф-ла для η процесса роста кристаллов по фронту: $\eta = 0{,}85/d$ *мв*, где d — расстояния между изгибами спирального фронта роста, определяемые из фотоснимков. Рсчет η для различных d подтверждает, что η спиралеобразного роста кристаллов очень мало (0,028—0,185 *мв*). З. С.

25266. О действии ингибиторов при электродных процессах. Швабе (Über die Inhibitorwirkung bei Elektrodenprozessen. Schwabe K.), Z. Elektrochem., 1955, **59**, № 7—8, 663—665 (нем.)

См. РЖХим, 1956, 3522

25267. О влиянии кислорода и роли сульфита натрия в процессе цементации кобальта из раствора металлическим цинком. Крейнгауз Б. П, Чижиков Д. М., Изв. АН СССР, Отд. техн. н., 1955, № 9, 167—169

В продолжение работы авторов (Изв. АН СССР, Отд. техн. н., 1950, № 3) методом снятия кривых зависимости потенциала φ Co-катода (анодом служил Zn) от времени исследовано влияние конц-ии O_2 (2—40 *мг/л*), $CoSO_4$ и добавок Na_2SO_3 (1 *г/л*) на процесс цементации Co из 1 н. $ZnSO_4$ при pH 3,5. С ростом конц-ии $CoSO_4$ и содержания O_2 φ катода сдвигается в положительную сторону. Показано, что основными катодными процессами при цементации Co на Zn являются восстановление O_2 и Co^{2+}. Добавки Na_2SO_3 и продувание H_2 в присутствии O_2 приводят к сдвигу φ в отрицательную сторону. Влияние добавки Na_2SO_3 сводится к поглощению O_2, что благоприятствует течению основного процесса выделения Co^{2+}. В присутствии Na_2SO_3 в цементных осадках Co и Ni обнаруживается сульфидная сера, кол-во которой возрастает при увеличении конц-ии Na_2SO_3. С. Ж.

25268. Влияние переменного тока на анодные процессы на платиновом электроде. Теоретическое обсуждение. Льопис, Колом (Influencia de la corriente alterna en procesos anodicos con electrodos de platino. Discusion teorica. Llopis J., Colom F.), An. Real soc. española fís. y quím., 1955, **B51**, № 6, 379—394 (исп.; рез. англ.)

С целью теоретич. объяснения явлений, наблюдаемых при наложении переменного тока i_a на Pt-электрод, анодно поляризуемый постоянным током i_c (РЖХим, 1955, 51585), математически проанализированы различные эквивалентные электрич. схемы такого электрода. Наложение i_a приводит к частичной деполяризации и влияет на выход анодного процесса по току. При заданной величине i_c деполяризующее действие i_a зависит от частоты (ν) и плотности i_a. В предположении, что импеданс электрода в самом общем случае может быть передан обычной эквивалентной схемой (параллельное соединение емкости и сопротивления, отвечающих соответственно емкости двойного слоя и поляризационному сопротивлению, причем в ту ветвь цепи, которая содержит сопротивление, включены также сопротивление и емкость, отвечающие концентрационной поляризации) и что измеряемое значение электродного потенциала равно его средней величине за период колебания i_a, выведены теоретич. ф-лы, позволяющие приближенно рассчитать наблюдаемые эффекты. Показано, что при увеличении ν все бо́льшая доля i_a расходуется на заряжение двойного слоя. С точки зрения развитой теории рассмотрен механизм анодного растворения Pt. И. З.

25269. Медь и серебро в растворах тиосульфата. III. Бремер (Om koppar och silver i tiosulfatlösningar III. Brehmer T. E.), Finska kemistsamfundets medd., 1954, **63**, № 1-2, 48—57 (швед.; рез. англ.)

Проводился электролиз р-ра тиосульфата (I) между Cu-электродами, а также с Fe-анодом. При электролизе ~0,3 M р-ров I на аноде растворяется Cu в виде Cu^+. Если электролит содержит Ag, оно замещается Cu во время электролиза, как на аноде, так и на катоде. Предыдущие сообщения (Finska kemistsamfundets medd., 1948, **57**, 67; 1949, **58**, 79). В. Л.

25270. О коэффициенте переноса в теории перенапряжения водорода. Дармуа, Дармуа (Sur le facteur de transfert dans la théorie de la surtension d'hydrogéne. Darmois Geneviève, Darmois Eugène) C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 15, 916—917 (франц.)

Авторы полагают, что замедленной стадией процесса катодного выделения водорода является мономолекулярная р-ция дегидратации адсорбированных на электроде ионов $H^+ \cdot nH_2O$ (Sutra G., J. de Phys., 1951, 12, 573). Энергия активации (U) «перескока» протона из такого иона к катоду должна зависеть от потенциала (E) электрода по ф-ле $U = U_0 - EF$. Так как конц-ия гидратированных адсорбированных ионов H^+ ($[H^+]_{адс}$) связана с конц-ией ионов H^+ в р-ре ($[H^+]$) соотношением $[H^+]_{адс} = [H^+] \exp[-(W_0 + W(\theta))/RT]$, где W_0 — энергия активации процесса адсорбции, а $W(\theta)$ зависит от степени заполнения поверхности, авторы получают основное ур-ние для перенапряжения (η) при больших η: $i = K[H^+]_0 \exp[-(U_0 + W_0)/RT] \times \times \exp[(\eta F - W(\theta))/RT]$ (1). Экстраполируя ур-ние (1) к $\eta = 0$, получают, что ток обмена i_0 не должен зависеть от pH р-ра. Отмечается, что введение в ур-ние «коэффициента переноса» (α) теории замедленного разряда должно приводить к зависимости i_0 от pH, а именно: $i_0 \sim [H^+]^{1-\alpha}$. По мнению авторов, опытные данные свидетельствуют о независимости i_0 от pH, что указывает на неправильность предположения $\alpha \neq 1$. Авторы считают, что $\alpha = 1$, т. е. что в случае разряда ионов водорода коэфф. переноса фактически отсутствует. И. З.

25271. Исследование перенапряжения водорода. Дармуа-Сютра, Дармуа (Recherches sur la surtension d'hydrogène. Darmois-Sutra Geneviève, Darmois Eugène), Z. Elektrochem., 1955, **59**, № 7—8, 659—661 (франц.; рез. нем.); дискусс. 661—662 (нем., франц., англ.)

Доклад на 54 общем собрании Бунзеновского физ.-хим. об-ва (см. пред. реф.). Из ур-ния (1) найден коэфф. ур-ния Тафеля $b = d\eta/d\lg i$; с учетом зависимости $W(\theta)$ от η получено значение $b = 0{,}105$ *в*. В дискуссии участвовали Викке (Wicke E.) и Бокрис (Bockris J. O'M.). В. Л.

25272. Перенапряжение водорода и кислорода на фосфорсодержащем никеле в щелочных растворах. Мирзакаримов А. М., Цыганов Г. А., Докл. АН УзССР, 1955, № 10, 13—16 (рез. узб.)

Изучено перенапряжение (η) водорода и кислорода на фосфорсодержащем Ni (I) в 7,9 н. KOH при 30° в интервале плотностей тока (i) 10^{-4}—1 *а/см²*. I был получен путем хим. восстановления р-ра $NiSO_4$ гипофосфитом Na и содержал 10,7% P. Перед началом измерений I в течение 1 часа поляризовали при $i = 1$ *а/см²*. При измерениях I выдерживали при каждой i по 3 мин. На кривой (η, $\lg i$) для выделения водорода имеются два линейных участка, переход между которыми наблюдается при i $3 \cdot 10^{-4}$—10^{-3} *а/см²*. При $i = 10^{-3}$ *а/см²* $\eta \sim 0{,}9$ *в*. На кривой спада η (после катодной поляризации I в течение 15 мин. при $i = 1$ *а/см²*) наблюдается отчетливая площадка при $\varphi = 1{,}43$ *в* (н. в. э.). Высокое η водорода на I в отличие от Ni, содержащего S, авторы объясняют образованием при его катодной поляризации пленки гидридов Ni или P. Для кислорода η на I незначительно. Г. Т.

25273. Влияние каталитических ядов и веществ, увеличивающих перенапряжение водорода на выход нитробензола и щавелевой кислоты в процессе электровосстановления. Смяловский М., Ярмолович Г., Бюл. Польской АН, отд. 3, 1955, **3**, № 2, 107—110; Bull. Acad. polon. sci. Cl. III, 1955, **3**, № 2, 107—110 (англ.)

С целью изучения механизма электролитич. восстановления органич. соединений исследовалось влияние отрицательных, катализаторов (P, S, As, Sb, Se и Te), увеличивающих период существования атомарного водорода в соприкосновении с катодом (РЖХим, 1955, 31330), на электровосстановление нитробензола (I) ванилин (II) и щавелевой к-ты (III) в глиоксиловую к-ту (IV) на Pb- и Fe-катодах. В р-ры I, содержащие HCl и CH_3COOH, добавляли As_2O_3 (0,02 *г/л*), или белый P (1,2 *г/л* в виде р-ра в CS_2), или S в виде Na_2S, H_2S и тиомочевины; эти добавки увеличивали выход II. Способность добавок катализировать выход II падала в ряду P, As, S, Sb, Se и Te. Отмечается, что в том же ряду уменьшается способность этих добавок катализировать диффузию водорода в сталь (см. ссылку). Выход IV при восстановлении III (р-р содержал 4% H_2SO_4) понижался при добавлении As_2O_3 (0,02 *г/л*) и повышался в присутствии Na_2SO_4 (25 *г/л*); добавки P, S, Sb, Se и Te не влияли на выход IV. Полученные результаты показывают, по мнению авторов, что в-ва, тормозящие р-цию $2H = H_2$, повышают выход продуктов электролиза, если восстановление происходит атомарным водородом и не влияют на выход (или понижают его), если восстановление происходит путем присоединения электрона. И. Б.

25274. Кинетика электровосстановления ацетона на ртутном катоде. Оганесян А. С., Антропов Л. И., Докл. АН АрмССР, 1955, **21**, № 2, 81—85

Исследовано восстановление ацетона (I) ($1{,}4 \cdot 10^{-3}$; $1{,}4 \cdot 10^{-2}$; $1{,}4 \cdot 10^{-1}$ и 1,4 *M*) на покоящемся Hg-катоде в 2 н. H_2SO_4. Обнаружено, что в р-рах с добавками I, начиная с определенного потенциала φ, наблюдается деполяризация катода (сдвиг φ в положительную сторону), указывающая на процесс электровосстановления I, причем это значение φ тем положительнее, чем выше конц-ия добавки ($-1{,}07$ *в* при $1{,}4 \cdot 10^{-3}$ *M* и $-0{,}92$ *в* при 1,4 *M*). Деполяризация прекращается при тем более отрицательных φ, чем выше конц-ия I. При снятии поляризационных кривых в р-ре 0,2 *M* I + +0,25 *M* $(NH_4)_2SO_4$ при различных pH наблюдается линейная зависимость φ от pH (при постоянной i) с коэфф. наклона 0,14 *в*. Опытные данные хорошо описываются (Антропов Л. И., Ж. физ. химии, 1950, 24, 1428) ур-нием: $\varphi = a + b\lg[i/(1 + kc^{\beta})] + b$ pH (c— конц-ия I, $a = 1{,}46$; $b = 0{,}14$; $k = 5{,}6$ и $\beta = 0{,}37$), выведенным в предположении, что в р-ции восстановления I участвуют адсорбированные на Hg молекулы I и ионы водорода, а связь между поверхностной c' и объемной c конц-иями I выражается ур-нием Фрейндлиха. Близкое значение β (0,2—0,4) получено из результатов электрокапиллярных измерений в 2 н. H_2SO_4 с добавками $2 \cdot 10^{-3}$; 0,02; 0,2 и 2 *M* I (c' вычислялась по ур-нию Гиббса). На основании анализа ур-ния авторы приходят к выводу, что в элементарном акте восстановления принимают участие один ион водорода и одна молекула I. Н. П.

25275. Электровосстановление кетонов. Оганесян А. С., Сб. науч. тр. Ереванского политехн. ин-та, 1955, № 6, 17—28

См. пред. реф.

25276. Электросинтез метилантранилата. Фиошин М. Я., Бабиевский К. К., Изгарышев Н. А., Докл. АН СССР, 1955, **104**, № 5, 744—745

Изучалось влияние плотности тока i, т-ры, конц-ии HCl, служившей католитом, природы катода и добавок на выход метилового эфира *о*-аминобензойной к-ты (I) (метилантранилат) по току и по в-ву при электросинтезе из метилового эфира *о*-нитробензойной к-ты (II). Анолитом служила 5% H_2SO_4, анодом — Pb. Катодное и анодное пространства разделялись пористой диафраг-

мой. II находился в католите в виде эмульсии; католит интенсивно перемешивался. Установлено, что с Sn-катодом можно получать высокие выходы (95,3—98,5%) I в очень широком интервале i (2—40 *а/дм*^{2}), т-ры (40—70°), конц-ий HCl (0,59—3,54 н.) и II (3—15 *г* на 100 *мл*). Оптимальные условия для Sn-катода: $i = 20$ *а/дм*^{2}, т-ра 40°, 2,32 н. HCl, 15 *г* II на 100 *мл* католита. На катодах из Pb, Cu и Cu + Hg не удалось получить хороших выходов I даже при нанесении на поверхность катода металлич. губки. В этих случаях наблюдается сильное осмоление продуктов электролиза. При введении $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ (10 *г* на 100 *мл*) удается получить хорошие выходы I (~90%) на катодах из Pb и Cu. Авторы считают, что необходимым условием электровосстановления II в I при высоких i является присутствие в католите «переносчиков» водорода, роль которых выполняют ионы Sn^{2+}. С. Ж.

25277. К вопросам о причинах анодного перенапряжения и о связи его с выходом по току. Ремпель С. И., Ходак Л. П., Ж. прикл. химии, 1954, **27**, 10, 1125—1128

Обсуждаются причины анодного перенапряжения на угольном электроде в криолито-глиноземных расплавах в связи с неточностями при изложении этих вопросов в монографии Г. А. Абрамова и др. (РЖХим, 1954, 18733). З. С.

25278. Анодное поведение свинца в растворах фосфорной кислоты. Камецкий Ю., Зембура З., Трау Е., Бюл. Польской АН, 1955, отд. 3, 3, № 1, 37—40

В продолжение работы авторов (РЖХим, 1955, 18409, 18411) исследована зависимость анодной плотности тока i и анодного потенциала φ от приложенного напряжения v при электролизе 2,99, 22,80 и 40,50 н. H_3PO_4 с применением Pb-электродов. Высказано предположение о наличии двух стадий анодного процесса: первоначально в р-р переходят ионы Pb^{2+}, образуя пленку фосфата, упрочнение которой сопровождается ростом φ и пассивацией Pb; в области v 0,85—1,2 *в* степень пассивации возрастает за счет образования PbO и PbO_2 и это приводит к резкому падению i. Начиная с $v \approx 2$ *в*, соответствующего напряжению разложения H_3PO_4, течение электролиза становится стационарным (φ равно 1,75—1,93 *в*). А. Ш.

25279. Пассивирование свинцовых анодов в растворах фосфорной кислоты. Камецкий Ю., Зембура З., Трау Е., Бюл. Польск. АН, 1955, отд. 3, **3**, № 1, 41—45; Bull. Acad. polon. sci., 1955, Cl. 3., 3, № 1, 41—45 (англ.)

Показано, что при поляризации Pb-анода в р-рах H_3PO_4 (2,99; 22,80 и 40,50 н.) при постоянной плотности тока i (0,005—0,05 *а/дм*^{2}) через определенный промежуток времени (время пассивации t_p) анодный потенциал φ достигает максимума. Установлено, что при высоких i наблюдается линейная зависимость между $1/t_p$ и i, тогда как кол-во электричества, необходимое для пассивации Pb-анода, не зависит от i. Предельное значение i, при котором не наступает пассивация даже при длительном электролизе, равно 0,0043 и 0,0019 *а/дм*^{2} соответственно для 2,99 и 40,50 н. H_3PO_4. Первоначальный подъем φ до 2,06—2,25 *в* авторы связывают с накоплением на поверхности анода соединений Pb^{2+}. Образование PbO_2 при более высоких φ приводит к снижению φ до 1,96—2,16 *в*. В конц. р-рах до пассивирования на кривой (φ, t) имеются две задержки при значениях φ 0,3 и 1,4—1,6 *в*, соответствующие, по мнению авторов, образованию PbO и началу образования PbO_2. А. Ш.

25280. Теоретический анализ полярографических волн. I. Восстановление простых ионов металлов. Мацуда, Аябе (Theoretical analysis of polarographic waves. I. Reduction of simple metal ions. Matsuda Hiroaki, Ayabe Yuzo), Bull. Chem. Soc. Japan, 1955, **28**, № 6, 422—428 (англ.)

Выведено ур-ние для мгновенного тока диффузии при восстановлении простых ионов металлов с учетом движения р-ра, вызванного ростом капли Hg. Система дифференциальных ур-ний, описывающих распределение конц-ий иона в р-ре и металла в амальгаме, решена методом преобразования Лапласа. Интегральное ур-ние, полученное подстановкой в ур-ние для тока по теории абс. скоростей р-ций выражений для конц-ий ионов в р-ре и металла в амальгаме на поверхности капли, решено методом безразмерных параметров. Выведено также общее ур-ние полярографич. волны. Показано, что при $k_s > 2 \cdot 10^{-1}$ *см/сек* (k_s — константа скорости при стандартном потенциале электродной р-ции) волны обратимые, при $k_s < 4 \cdot 10^{-6}$ *см/сек* волны необратимые, а при $2 \cdot 10^{-1} > k_s > 4 \cdot 10^{-6}$ волны квазиобратимые. Для необратимых волн из наклона прямой (E, $\lg i/(i_{пр} - i)$) можно вычислить αn, где α — коэфф. переноса, а из $E_{1/2}$ (при помощи полученного ур-ния) — константу скорости восстановления ионов. При 25° $\Delta E_{1/2}/\Delta \lg \tau = 29,6/\alpha n$ *мв* (τ — период капания). Потенциал точки перегиба волны (максимум производной кривой) равен $E_{1/2}$. Максимум производной кривой $[d\bar{i}/d(-E)]_{E=E_{1/2}} = 0,26\bar{i}_{пр}\,(\alpha n F/RT)$. Приведены графики вычисленных полярографич. волн при разных значениях k_s и α. Выведено ур-ние полярографич. волны восстановления органич. в-в. Показано, что в этом случае деление волн на обратимые, квазиобратимые и необратимые зависит от pH р-ра. Отмечается, что решение данной диффузионной задачи было получено ранее при помощи другого метода Коутецким (РЖХим, 1954, 14311; 1955, 3497). С. Ж.

25281. Аномалии при полярографическом восстановлении цинка в 30%-ном растворе хлористого кальция. Предварительное сообщение. Ландри, Клейнерман (Anomalías en la reducción polarográfica del zinc en una solución al 30% de cloruro de calcio. Informe preliminar. Landry A. S., Kleinerman Y. Marcos), Boll. Soc. quim. Peru, 1954, **20**, № 1, 179—184 (исп.)

На волне восстановления Zn^{2+} из 30%-ного р-ра $CaCl_2$ после достижения $i_{пр}$ наблюдается спад тока. На волну Zn^{2+} налагается другая волна, начинающаяся при —1,17 *в* (насыщ. к. э.). При введении добавок желатины, агар-агара, гуммиарабика и солянокислого гидроксиламина это явление исчезает, причем $i_{пр}$ уменьшается. При добавлении фенилгидразина, фуксина и метиленового голубого дополнительная волна не подавляется, но смещается в отрицательную сторону. Авторы считают, что эта волна соответствует каталитич. выделению водорода из воды (Orlemann E. F., Kolthoff I. M., J. Amer. Chem. Soc., 1942, 64, 837). С. Ж.

25282. Полярография производных мочевины и тиомочевины. V. Анодная деполяризация в растворах урацила, его производных и 4-метил-2-тиоурацила. Маноушек, Зуман (Polarografie derivátů močoviny a thiomočoviny. V. Anodická depolarisace v roztocích uracilu, jeho derivátů a 4-methyl-2-thiouracilu. Manoušek Osvald, Zuman Petr), Chem. listy, 1955, 49, № 5, 668—678 (чеш.); Сб. чехосл. хим. работ, 1955, 20, № 6 1340—1352 (нем.; рез. русс.)

Изучено полярографич. поведение урацила (I) и 4-метил-2-тиоурацила (II). Для I в умеренно щел. среде наблюдается анодная волна, высота которой пропорциональна конц-ии до $1,2 \cdot 10^{-4}$ M и не изменяется с дальнейшим ростом конц-ии. $E_{1/2}$ не зави-

сит от конц-ии I и сдвигается в отрицательную сторону с ростом pH; $dE_{1/2}/d$ pH равен 66 *мв* при pH 7—9,5 и 33 *мв* при pH 9,5—12; $i_{пр}$ пропорционален h (h — высота столба Hg). Для производных I сопоставлены характер волны, значения $E_{1/2}$ и площадь, которую занимает молекула на поверхности электрода. В общем производные I ведут себя аналогично производным барбитуровой к-ты (Koryta J., Zuman P., Chem. listy, 1952, 46, 389; РЖХим, 1953, 4408). Для II характерны две волны, сумма высот которых пропорциональна конц-ии. Более отрицательная волна не возрастает, если конц-ия II превышает $2{,}2 \cdot 10^{-4}$ *M*. Из характера зависимости суммы высот волн от h вытекает, что волны имеют диффузионный характер. $E_{1/2}$ обеих волн сдвигаются в отрицательную сторону с ростом pH. Обсуждается вероятность участия различных функциональных групп в образовании комплекса с Hg. Указывается на возможность использования полученных результатов для аналитич. определений. Сообщ. IV см. РЖХим, 1956, 6513. L. Matoušek

25283. **Разряд между положительным острием и плоскостью в сжатых воздухе и углекислом газе.** **Б у л л у** (Sur la décharge entre une pointe positive et un plan dans l'air et l'anhydride carbonique comprimés. B o u l l o u d A n d r é), Rev. gén. électr., 1955, 64, № 6, 283—300 (франц.)

Показано, что в воздухе или CO_2 при давлении в несколько десятков атмосфер между положительным острием и плоскостью до появления искры наблюдается светящийся разряд при условии, что радиус кривизны острия достаточно мал и расстояние между электродами достаточно велико. При использовании острия из Mo и W наблюдаются несветящиеся разряды нового типа. Автор предлагает новую теорию исчезновения коронного разряда при высоких давлениях и показывает зависимость наблюдаемых явлений от конфигурации электрич. поля и интенсивности внешних источников ионизации, а также от состояния поверхности электродов. А. Г.

25284. **О получении картины вращательно-симметричных потенциальных полей в электролитической ванне нового типа.** **Х а н е м а н, Э р е т** (Über die Aufnahme rotationssymmetrischer Potentialfelder in einem neuartigen elektrolytischen Trog. H a h n e m a n n H. W., E h r e t L.), Forsch. Geb. Ingenieurwesens, 1954, B20, № 5, 141—144; № 6, 171—177 (нем.)

Подробно описана новая конструкция установки, предназначенной для электролитич. моделирования плоских и вращательно-симметричных потенциальных полей, встречающихся в задачах технич. аэродинамики. Основные части установки: наклонный стол-ванна, на котором создается электролитный «клин», поверхность которого имитирует осевое сечение исследуемого поля, и координатная рама с передвижным измерительным электродом — «зондом», перемещаемым в любую точку изучаемого поля. Ось вращения поля совпадает с границей поверхности электролита и наклонного дна ванны. Границы поля (образующие тела вращения) задаются посредством изолирующих перегородок соответствующей формы; сечения поля, перпендикулярные оси,— посредством плоских поляризуемых электродов. Приведено несколько примеров моделирования в электролитич. ванне, интересных с точки зрения техники, динамич. полей, создающихся при протекании газовой или жидкой струи в соплах и диффузорах различного типа с вращательной — осевой симметрией, в частности — при набегании потока на заслонки и т. п. И. З.

25285 К. **Изучение механизма распыления растворов электролитов анодной искрой.** **Б а р р е** (Étude de mécanisme de la pulvérisation des solutions électrolytiques par l'étincelle anodique. B a r r e t P. Paris, 1953, 94 p., 56 fig. 700 fr.) (франц.)

25286 Д. **Температурный эффект на катоде при электроосаждении металлических порошков.** **Б у л г а к о в а А. М.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Киевск. ун-т, Киев, 1955

25287 Д. **Механизм электролитического осаждения никель-молибденовых сплавов.** **К р а с о в с к и й А. И.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т физ. химии АН СССР, М., 1955

25288 Д. **Электролитическое разложение разбавленных амальгам.** **П о р т е р** (The electrolytic decomposition of dilute amalgams. P o r t e r J o h n T o l l i v e r, Doct. Diss., Cornell Univ., 1955), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 2, 199 (англ.)

25289 Д. **О растворении цинка в щелочах.** **Р о д и о н о в а В. И.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Моск. гос. пед. ин-т, М., 1955

25290 Д. **Перенапряжение при электролитическом выделении водорода и кислорода на гальванических сплавах никель-кобальт из растворов щелочи.** **Л о щ и н и н а Г. П.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т химии АН УзССР, Ташкентск. мед. ин-т, Ташкент, 1955

25291 Д. **Изучение кинетики процесса ионизации водорода под давлением.** **Р у т к о в с к и й М. Л.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Моск. хим.-технол. ин-т, М., 1955

25292 Д. **Механизм анодного выделения кислорода на двуокиси свинца.** **К и с е л е в а И. Г.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т физ. химии АН СССР, М., 1955

25293 Д. **Электрохимия расплавленных солей.** **О с т е р ь я н г** (Electrochemistry in fused salt media. O s t e r y o u n g R o b e r t A l l e n. Doct. diss., Univ. Illinois, 1954), Diss. Abstrs, 1955, 15, № 1, 36 (англ.)

См. также: Электроосаждение металлов 26249, 26250, 26260, 26263, 22266, 26275, 26276, 26278, 26279, 26298. Коррозия 27754, 27759, 27762—27764, 27768, 27772, 27792, 27794, 27821, 27839, 27861, 27866, 27867; 3735Мет. Полярография 25921—25923, 25964, 25991, 25994, 26040; 8405Мет. Электропроводность 25123, 25136, 25320, 25392, 25397, 25873; 1964 Мет. Методика электрохим. измерений 26127. Др. вопр. 24698, 25182, 25231, 25323, 25922, 25923, 25970, 26282, 26290, 26292; 1966Мет, 2102Мет, 2254Мет, 2856Мет.

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ. АДСОРБЦИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ. ИОННЫЙ ОБМЕН

25294. **Поверхностное натяжение эфира и пентана.** **Д ж е ф р и с, Д е р р и к, М а с г р е й в** (Surface tension of ether and pentane. J e f f r i e s T. O., D e r r i c k M., M u s g r a v e B.), J. Chem. Phys., 1955, 23, № 9, 1730 (англ.)

Методом капиллярного поднятия в эвакуированных запаянных с одного конца капиллярах измерено поверхностное натяжение σ диэтилового эфира (I) при 21—151° и *н*-пентана (II) при 126—148° в атмосфере их паров, не содержащих посторонних газов. $\sigma_I = 5{,}19 \pm 0{,}16$ *дн/см* при 126,2° и $3{,}28 \pm 0{,}1$ *дн/см* при 148,5°; $\sigma_{II} = 15{,}86 \pm 0{,}07$ *дн/см* при 21,0° и $3{,}41 \pm 0{,}07$ *дн/см* при 150,9°. А. Г.

25295. **Измерение поверхностного натяжения по кривизне поверхности затвердевшей жидкости; по-**

верхностное натяжение жидкого германия. Сангстер, Карман (Liquid surface tension measurements by analysis of solid-state curvatures; The surface tension of liquid germanium. Sangster R. C., Carman J. N., Jr), J. Chem. Phys., 1955, 23, № 6, 1142—1145 (англ.)

Брусок металла, лежащий в графитовой лодочке, медленно пропускается через узкую зону обогрева; при этом последовательные участки бруска плавятся, а затем затвердевают. Принимая, что поперечное сечение затвердевшей части бруска сохраняет форму расплавленной части, авторы теоретически рассчитывают эту форму по обычным ур-ниям теории капиллярности, пренебрегая кривизной поверхности в продольном направлении. Из сравнения теоретич. и эксперим. кривых, ограничивающих поперечное сечение бруска, авторы находят для поверхностного натяжения σ Pb и Cd значения на несколько десятков *дн/см* ниже табличных. Для Ge в атмосфере He или N_2 при т-ре плавления Ge (934,5°) получено значение $\sigma = 632 \pm 5$ *дн/см*, тогда как Кек и Ван-Горн (РЖХим, 1954, 26850) нашли $\sigma = 600$ *дн/см*. Применение этого метода определения σ расплавленных металлов ограничивается тенденцией последних к образованию кристаллич. граней при затвердевании, а также загрязнением поверхности металлов при плавлении. Н. Ф.

25296. **Капиллярные явления в гелии II. Лейн, Дыба** (Capillarity in helium II. Lane C. T., Dyba R. V.), Phys. Rev., 1953, 92, № 3, 829—830 (англ.)

Исследовано капиллярное поднятие смеси He^3 — He^4 в зазоре толщиной 36 μ между двумя вертикальными оптически плоскими стеклянными пластинками при 1,25 и 2,15° К. Одна из пластинок расположена несколько ниже другой. Уровни мениска в зазоре и в гелиевой ванне измерялись в функции времени. Разность между этими уровнями вначале возрастает, а затем остается постоянной, пока глубина погружения нижней пластинки в He не сделается (благодаря испарению He) меньше некоторой критич. величины $h_{кр}$, после чего мениск внезапно исчезает, и жидкость уходит из зазора. $h_{кр}$ зависит от т-ры и в данных опытах ≈ 41 *мм* при 2,15° К и 21 *мм* при 1,25°К. Этот эффект наблюдался и в обратном порядке. Когда пластинки опускались в ванну с He, мениск появл. только после погружения нижней пластинки на глубину $h_{кр}$. И. Х.

25297. **Свойства поверхностных слоев высокомолекулярных веществ. Мюллер** (Eigenschaften von Oberflächenfilmen makromolekularer Substanzen. Müller F. H.), Z. Elektrochem., 1955, 59, № 4, 312—329 (нем.)

Обзор, в котором после обсуждения свойств поверхностных слоев высокомолекулярных в-в, автор высказывает ряд соображений об особенностях их строения и молекулярной ориентации, отличающих их от поверхностных слоев низкомолекулярных соединений. Библ. 31 назв. И. С.

25298. **Химия поверхностных пленок синтетических аналогов протеинов. VI. Взаимодействие мочевины и соли с полипептидами неэлектролитами. Исэмура, Хамагути, Кавасато** (Surface chemistry of synthetic protein analogues. VI. The interaction of urea and salt with non-electrolytic polypeptides. Isemura Toshizo, Hamaguchi Kozo, Kawasato Hideyo), Bull. Chem. Soc. Japan, 1955, 28, № 3, 185—189 (англ.)

Изучена зависимость поверхностных давления (π) и вязкости (η) от площади на молекулу (*A*) монослоев поли-*dl*-α-аминолауриновой, -капроновой и -каприловой к-т, а также поли-γ-бензил-*l*-глутамата в присутствии мочевины (I) и KCl (II) в подкладке. I в конц-ии $c_I = 10$—30% вызывает значительное расширение монослоя; влияние II, в отличие от действия на полипептиды-электролиты (часть V, РЖХим, 1956, 18917), проявляется очень слабо. I вызывает также сильное увеличение η. Результаты, полученные с I, выражаются ур-нием Гасталла $\pi A = \alpha\pi + \beta$. Прямые ($\pi A, \pi$) при разных c_I пересекают ось πA в одной точке, что указывает на постоянство мол. веса полипептида в монослоях независимо от содержания I в подкладке. Взаимодействие I с полипептидом происходит не стехиометрически; это следует из того факта, что наклон прямых ($\pi A, \pi$) при увеличении c_I становится более крутым. Авторы считают, что I связывается водородной связью с основной цепью полипептида, в результате чего происходит разрыв солевых мостиков и развертывание его молекул на поверхности. А. Г.

25299. **Спектрографическое исследование мономолекулярной пленки красителя. Кёйфер, Шейбе** (Die spektrographische Untersuchung eines monomolekularen gespreiteten Farbstoff-Films. Käufer Helmut, Scheibe Günther), Z. Elektrochem., 1955, 59, № 6, 584—587 (нем.)

С помощью легко испаряющегося р-рителя (эфир + + метанол) на поверхность воды в ванне весов Ленгмюра наносилась мономолекулярная пленка водорастворимого псевдоизоцианин-N — N-диэтилхлорида (I). Спектр поглощения I при различных значениях поверхностного давления π удалось снять, многократно направляя луч света через пленку с помощью двух плоскопараллельных зеркал, из которых одно помещалось в ванне под водой, а второе — снаружи. Показано, что характерного для мономеров I поглощения не наблюдается ни при каких значениях π. При плотной упаковке монослоя ($\pi > 12$ *дн/см*) обнаруживается полоса (при 5900 A), соответствующая поглощению полимеров I. Это указывает, в согласии с данными других исследований, на то, что в монослое находятся ассоциированные молекулы I. Величина площади на молекулу A при этом соответствует плотной упаковке молекул, расположенных наклонно к поверхности воды [$A = 70$—90 A^2]. При низких значениях π (газообразное состояние пленки) молекулы располагаются «плашмя», чем и объясняется отсутствие поглощения света. Б. Т.

25300. **Адсорбция и теплоты адсорбции воды на сажах сферон-6 и графон. Миллард, Касуэлл, Леджер, Милс** (The adsorption and heats of adsorption of water on spheron 6 and graphon. Millard B., Gaswell E. G., Leger E. E., Mills D. R.), J. Phys. Chem., 1955, 59, № 9, 976—978 (англ.)

При 30° сняты (весовым способом) изотермы адсорбции H_2O на окисленной саже сферон-6 (I) и саже графон (II), предварительно прокаленной 12 час. при 1000° в токе H_2, а также теплоты смачивания (*q*) саж водой. I начинает адсорбировать H_2O при самых малых P/P_s, а на II адсорбция равна нулю вплоть до P/P_s 0,87. Авторы полагают, что при $P/P_s > 0{,}87$ вода сорбируется в результате капиллярной конденсации в зазорах между соприкасающимися частицами II. Адсорбция H_2O в виде постепенно разрастающихся островков на поверхности II маловероятна, так как обработанная водородом II не содержит хемосорбированного кислорода. Вычисленная по изотерме и *q* изостерич. теплота адсорбции в случае I больше, а в случае II меньше, чем теплота конденсации воды, что объясняется отсутствием водородных связей между соседними молекулами H_2O на поверхности II. З. В.

25301. **Сорбция паров воды окисью магния. Разук, Микаиль** (The sorption of water vapor on magnesium oxide. Razouk R. I., Mikhail R. Sh.), J. Phys. Chem., 1955, 59, № 7, 636—640 (англ.)

С помощью электрич. сорбционных весов (Gregg S. J., J. Chem. Soc., 1946, 561) сняты при 35° S-образные

изотермы сорбции паров воды образцами MgO, полученными обезвоживанием природного бруцита при 350, 500, 650, 800, 950, 1020 и 1100° (образцы I — VII соответственно). При $p = p_s$ I — VII сорбируют 0,9535; 1,002; 0,9936; 0,8071; 0,7037; 0,3371 и ~ 0 молей H_2O на 1 моль MgO; таким образом, стехиометрич. поглощение имеет место только на образцах I — III, т-ра дегидратации которых $T_g \leqslant 650°$. Величина гистерезисной петли (ГП) на изотермах уменьшается с ростом T_g, причем десорбционная ветвь не доходит по первичной сорбционной ветви даже при $p = 0$. Однако уже со второго цикла наблюдается воспроизводимая ГП, обе ветви которой встречаются у оси ординат под резко различными углами. Автор полагает, что такой случай гистерезиса может быть объяснен только на основе обобщенной домéнной теории Эверетта (Everett D. H., Whitton W. I., Trans. Faraday Soc., 1952, 48, 749). При откачивании при 35° во всех образцах остается $\sim 1/3$ H_2O. поглощенной при p_s; этот остаток удаляется лишь при т-ре $> 100°$, что хорошо согласуется с кристаллографич. строением MgO (Garrido J., Ion, 1951, 11, 206, 453), согласно которому в продукте обезвоживания бруцита имеются 2 различно ориентированные решетки, способные по-разному связывать H_2O. Предполагается следующий механизм сорбции: молекулы H_2O вначале адсорбируются на внешней поверхности кристаллитов MgO, а затем проникают внутрь решетки, присоединяясь стехиометрически ко всем ионам кислорода (I — III) или только к сохранившейся активной их части (IV — VI). З. В.

25302. Исследование химии поверхности силикатных минералов. III. Теплота погружения бентонита в воду. З е т т л м о й е р, Я н г, Ч е с с и к (Studies of the surface chemistry of silicate minerals. III. Heats of immersion of bentonite in water. Z e t t l e m o y e r A. C., Y o u n g G. J., C h e s s i c k J. J.), J. Phys. Chem., 1955, 59, № 9, 962—966 (англ.)

При 25° сняты изотермы сорбции паров H_2O (гравиметрически), N_2 и NH_3 (волюмометрически) на двух образцах монтмориллонита (М) из вайомингского бентонита, откачивавшегося при 25° 48 час. и при 100° 24 часа, и теплоты погружения (q) их в воду (конструкцию калориметра см. РЖХим, 1955, 1904) сразу после откачки и после поглощения возрастающих кол-в H_2O. Определением уд. поверхности по изотермам и рентгенографически показано, что до $p/p_s = 0{,}3$ H_2O и N_2 адсорбируются только на внешней поверхности частиц М, а NH_3 проникает между слоями М, раздвигая их. Кривые (Δ, p/p_s) и (q, p/p_s) (Δ — размер элементарной ячейки по оси c) имеют по 2 ступеньки (при $p/p_s \approx 0{,}3$ и 0,7 для Δ; 0,25 и 0,6 для q), показывающие интервалы образования первого и второго слоев H_2O между слоями М. Кривые (q, p/p_s) для образцов, откаченных при 25 и 100°, совпадают только в интервале p/p_s 0,3 = 1. Более высокие q при p/p_s 0 = 0,3 во втором случае отвечают гидратации более активных мест, образующихся в ходе активации М при 100° не только на внешней, но и на внутренней поверхности М. Предполагается, что эти места — участки, на которых происходит ионный обмен. Предыдущие сообщения см. РЖХим, 1955, 34179 и 39846. З. В.

25303. Обмен энергией между холодными молекулами газа и горячей поверхностью графита. Г о м е р, М е й е р (Energy exchange between cold gas molecules and a hot graphite surface. G o m e r R o b e r t, M e y e r L o t h a r), J. Chem. Phys., 1955, 23, № 7, 1370 (англ.)

Путем измерения сопротивления нити исследована скорость передачи тепла молекулам газа (He, Ne, Kr, H_2, CH_4) при давл. 5—20μ рт. ст. от графитовой нити, полученной разложением углеводородов на угольной нити. Кол-во тепла Q, уносимое молекулами газа в 1 сек., не зависит от т-ры нити T_f в интервале 850—1500°, но изменяется в зависимости от природы газа и выражается ур-нием $Q = nC(\overline{T}_e - T_w)$, где n — число соударений молекул с поверхностью в 1 сек., $\overline{C} = R/2 +$ средняя теплоемкость газа между T_e и T_w, T_w — т-ра стенки сосуда и T_e — миним. т-ра, при которой молекулы испаряются с горячей поверхности. Сделан вывод, что обмен энергией происходит путем квазиадсорбции и испарения молекул газа и не зависит от T_f, пока $T_f > T_e$. T_e может служить мерой потенциала ван-дер-ваальсовых сил между поверхностью и молекулой. Опыты проводились на гладкой графитовой поверхности, так как только в этом случае соударяющаяся с ней молекула газа имеет возможность достигнуть холодной стенки сосуда без дальнейших соударений с графитом. З. В.

25304. О влиянии адсорбированных молекул на фотоэмиссию. К о ц (O vlivu adsorbovaných molekul na fotoemisi. K o c S t a n i s l a v), Českosl. časop. fys., 1955, 5, № 5, 545—549 (чеш.)

Изучено явление скачкообразного, безинерционного изменения фотоэлектрич. эмиссии электронов (ЭЭ) из металлич. катода (Cu или Ni), покрытого слоем адсорбированного в-ва, при быстром изменении т-ры. ЭЭ измерялась Г.— М.-счетчиком, наполненным аргоном (40 *мм* рт. ст.), и парами исследуемого в-ва (10 *мм* рт. ст.)— CH_3OH (I), C_2H_5OH, $CHCl_3$, CCl_4, C_6H_6, ацетона (II) или циклогексанона. Облучение производилось монохроматич. пучком света в интервале длин волн $\lambda = 2400$—3150 A. Т-ра изменялась от 21 до 49°. Зависимость ЭЭ от конечной т-ры при постоянной начальной (или наоборот), описывается эмпирич. ф-лой $I = AT^\beta + \text{const}$, где I—интенсивность ЭЭ, β — функция от λ. β положительна в случае I и II и уменьшается с ростом λ. Для остальных в-в β отрицательна и возрастает с ростом λ. ЭЭ не зависит от в-ва, на котором происходит адсорбция. Отмечаются затруднения в интерпретации результатов и указывается на вероятность связи ЭЭ со скачкообразным изменением кол-ва адсорбированных молекул при изменении т-ры. В. С.

25305. Очистка поверхостей германия и титана ионной бомбардировкой, контролируемая методом диффракции электронов с малой энергией. Ф а р н с у э р т, Ш л и р, Д ж о р д ж, Б е р г е р (Ion bombardment-cleaning of germanium and titanium asdetermined by low-energy electron diffraction. F a r n s w o r t h H. E., S c h l i e r R. E., G e o r g e T. H., B u r g e r R. M.), J. Appl. Phys., 1955, 26, № 2, 252—253 (англ.)

Так как обезгаживание Ge и Ti путем продолжительного нагревания в вакууме не дает чистой поверхности, исследован другой способ очистки поверхности. Нагревание кристалла Ti при 700—750° в вакууме в течение нескольких часов приводит к образованию на поверхности (0001) сложной гексагональной монокристаллич. структуры. Для ее уничтожения поверхность кристалла бомбардировали ионами Ar в разряде низкого давления. Через несколько минут диффракционная картина для электронов с низкой энергией на такой поверхности оказалась совершенно размытой. После непродолжительного отжига при 500° получена диффракционная картина, характерная для чистого Ti. Вновь образовавшаяся поверхность расположена параллельно плоскости (0001) и имеет одинаковую с ней структуру. Результаты сильно зависят от условий разряда и отжига. Ионная бомбардировка значительно увеличивает кол-во газа, выделяющегося из образца при отжи-

ге. Это показывает, что ионы Ar проникают внутрь решетки. Для получения чистой поверхности ионной бомбардировке должно предшествовать тщательное высокотемпературное обезгаживание. После обезгаживания Ge при 600—700° в течение нескольких часов на поверхности (001) наблюдается слабая диффракционная картина. Продолжительный прогрев вблизи точки плавления не усиливает диффракционной картины и даже приводит к ее исчезновению. Бомбардировка ионами H не дает положительных результатов. Бомбардировка ионами Ar и прогрев при 500° в течение нескольких минут дают резкую диффракционную картину, характерную для чистой поверхности Ge. Чистая поверхность Ti и Ge сохраняется в хороших вакуумных условиях в течение нескольких часов. А. Х.

25306. Изменение величины поверхности и пористости монтмориллонитовых глин в ходе их кислотной активации и дегидратации. Влияние обменных катионов. Э с к а р (Évolution de la surface et de la porosité des argiles montmorillonites au cours de leur activation acide et de leur déshydratation. Influence de la nature des cations échangeables. E s c a r d J.), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1954, **51**, № 11-12, 638—646, дискусс. 646—647 (франц.)

По изотермам адсорбции N_2 при — 195° и NH_3 при 50° и по степени обезвоживания при ступенчатом нагревании до 800° исследованы изменения уд. поверхности (S) и распределения радиусов пор (r) в образцах природного, подвергнутого диализу монтмориллонита (M), в образцах M, обработанных серной к-той 5, 10 или 15 мин. (MH 5, MH 10 и MH 15) и в соответствующих натриевых формах M (MNa 5, MNa 10 и MNa 15), полученных обработкой MH содой при pH 8 и высушенных при 110°. У всех исследованных образцов скорость обезвоживания чрезвычайно мала; при увеличении т-ры прокаливания S (рассчитанная по БЭТ) растет, достигая максимума при $\sim 150°$, что автор объясняет удалением адсорбционной влаги из пор. При более высоких т-рах уменьшение S связано с обезвоживанием за счет структурных групп OH, т. е. со спеканием образцов. Максимум S соответствует 5—7% остаточной воды, а при 700—750° S быстро уменьшается до 0,5—1%. Однако абс. величины и направление изменения S у H- и Na-форм M различны: 1) у MH S растет от MH 15 (278 *м²/г*; все значения даны для прогрева при 150°) к MH 5 (335 *м²/г*), а у MNa, наоборот, от MNa 5 (140 *м²/г*) к MNa 15 (215*м²/г*); 2) во всех случаях S у MH выше, чем у MNa; 3) при 800° S у MNa почти равна нулю, а у MH сохраняется в пределах 70—150 *м²/г*. Объяснения различному изменению S у MH и MNa автор не дает. Распределение r, рассчитанное по изотермам методом Баррота, Джойнера и Монтарналя (РЖХим, 1955, 28628), показало, что природа обменоспособного катиона и длительность кислотной активации не влияют на r преобладающих пор в образцах, равный до спекания $\sim$ 20А. При спекании возникают поры с $r > 100$А, первоначальный r микропор уменьшается с 20—21 до 16—18А, и постепенно исчезают самые мелкие поры, более устойчивые у MH, чем у MNa. Для сравнения исследован образец промышленного катализатора крекинга типа Гудри. З. В.

25307. Поглощение воды силикатами со слоистой структурой. К а н о-Р у и с, Д и о с-Л о п е с, Г о н с а л е с (Imbibicion de agua por silicatos de estructura laminar. C a n o-R u i z J., D i o s L o p e z G o n z a l e z J. d e), An. edafol. y fisiol. veget., 1955, **14**, № 5, 249—267 (исп.; рез. англ.)

Исследовано поглощение воды монтмориллонитом (I), вермикулитом (II), иллитом, каолинитом и сепиолитом. Отмечены три разные процесса, отвечающие трем линейным участкам билогарифмич. графика поглощения воды в функции времени. Наклон прямых для межслойного и осмотич. поглощения H_2O больше у набухающих силикатов, чем у ненабухающих. На примерах I и II изучено влияние на гидратацию силикатов различных обменных катионов: Mg^{2+}, Ca^{2+} и Ba^{2+}. Влияние это больше выражено у I, чем у II; в последнем случае предельное набухание (после 144-часового контакта с водой) соответствует образованию двойного слоя молекул воды. В. А.

25308. Теория ионной адсорбции кератином шерсти. У л у ф с с о н (Theory of ionic absorption on wool keration. O l o f s s o n B e r t i l), J. Polymer Sci., 1954, **12**, № 67, 301—308 (англ.; рез. франц., нем.)

При низких pH кератин шерсти обладает анионообменными свойствами. Приведены эксперим. значения константы обмена на шерсти анионов Cl^- и SO_4^{2-}, используемые для проверки применимости теоретич. моделей явления. Показано, что теория мембранного равновесия Доннана в данном случае неприложима, так как анионы, сорбируясь шерстью, не распределяются равномерно во внутренней фазе. Лучшее согласие с опытом дает применение теории мономолекулярной локальной адсорбции (Gilbert G. A., Rideal E. K., Proc. Roy. Soc., 1944, **A182**, 335). Энергия сорбции Cl^- и SO_4^{2-} шерстью сравнима с энергией сорбции воды. Это, однако, не является специфичным для шерсти, а представляет свойство, общее для всех высокополимеров, имеющих локальные центры адсорбции катионов и анионов. А. П.

25309. О хроматографии больших молекул. Н ь и в е н х ё й с (Over de chromatografie van grote moleculen. N i e u w e n h u i s A.), Chem. weekbl., 1955, **51**, № 46, 819—823 (голл.)

Обзор. Библ. 32 назв. Н. Ф.

25310. Газожидкостная хроматография. Метод анализа и идентификации летучих веществ. Д ж е й м с, М а р т и н (Chromatographie gaz-liquide. Une technique pour l'analyse et l'identification des matières volatiles. J a m e s A. T., M a r t i n A. J. P.), Chim. analyt., 1955, **37**, № 10, 321—326 (франц.) См. РЖХим, 1955, 48631.

25311. Разделение веществ методом газовой адсорбции. Х о л (The use of gas adsorption technique for the separation of substances. H a u l R. A. W.), S. Afric. Industr. Chemist, 1955, **9**, № 5, 87—93 (англ.)

Популярный обзор. Библ. 15 назв. Н. Ф.

25312. Физико-химический механизм хроматографии на бумаге. М о р е н о-К а л ь в о (Interpretacion quimico-fisica de la cromatografia sobre papel. M o r e n o C a l v o J.), Euclides, 1955, **15**, № 173, 208—212 (исп.; рез. англ., франц.)

Выведено следующее теоретич. выражение для R_f при хроматографии на бумаге: $R_f = (K/L)\sqrt{RTt/\eta} \times \sqrt[6]{\rho/M}$ (1), где K — константа, зависящая от природы р-рителя и бумаги, L — расстояние, пройденное фронтом р-рителя, t — время, η — вязкость подвижной фазы, ρ — плотность хроматографируемого в-ва и M — мол. вес. Делается попытка простого объяснения механизма хроматографии на бумаге. В. А.

25313. Модифицированная техника хроматографии. II. К р и ш н а м у р т и, Д х а р е ш в а р (Modified technique in chromatography II. K r i s h n a m u r t i K., D h a r e s h w a r B. V.), Research, 1955, **8**, № 11, S59—S60 (англ.)

В дополнение к предыдущему сообщению (РЖХим, 1956, 3576), указывается, что разделение неорганич. ионов на фильтровальной бумаге, пропитанной гелем агара, содержащим различные реагенты, основано не на различии в адсорбируемости ионов или в распределении их между фазами, а на различии в произведениях

растворимости (ПР) образующихся солей. Это иллюстрируется на примере разделения CrO_4^{2-}, Cl^- и S^{2-} на бумаге, пропитанной агаром с добавкой $AgNO_3$: значения R_f возрастают в последовательности S^{2-}, Cl^-, CrO_4^{2-}, т. е. в порядке возрастания ПР соответствующих солей Ag. Относительная ширина зон возрастает с увеличением ПР солей, что показано на примере разделения CNS^-, $Fe(CN)_6^{3-}$ и F^-. В. А.

25314. Хроматография дисахаридов на термоколонке. Ду Чжэнь-Чжуань, Уорд (Chromatography of disaccharides on a thermocolumn. Tu Chen-Chuan, Ward Kyle, Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 18, 4938—4939 (англ.)

Установлено, что с повышением т-ры увеличивается различие в сорбируемости дисахаридов древесным углем. На этом основан предлагаемый метод разделения дисахаридов промыванием 3%-ным водн. этанолом на колонке со смесью угля с целитом (1 : 1), обогреваемой до 40—70°. Опыты производились с парными смесями лактоз, целлобиозы, мелибиозы, гентиобиозы и мальтозы. На колонке размером 2 × 40 *см* удается полностью разделить до 0,2 *г* смеси. В. А.

25315. Радиальный электрофорез и электрореофорез на бумажных дисках. Сообщение I. Принцип метода и аппаратура. Берлингоцци, Рапи (Elettroforesi ed elettroreoforesi radiale su disco di carta. Nota I. Berlingozzi Sergio, Rapi Gianfranco), Chimica e industria, 1955, **37**, № 5, 351—355 (итал.; рез. франц., англ., нем.)

Описан прибор для радиального электрофореза и электрореофореза на бумаге (РЖХим, 1954, 18189) и указаны преимущества и недостатки данного метода. Для электрофореза применена закрытая камера с целью устранения испарения р-рителя. Камера для электрореофореза видоизменена таким образом, чтобы можно было контролировать испарение р-рителя. Оба метода применены к исследованию белков сыворотки. Преимущества радиального метода: 1) быстрота (продолжительность 4—7 час.); 2) напряжение ниже, чем в других методах (40—70 *в*); 3) бумажный кусок может быть разрезан на сегменты для анализа и 4) небольшой размер прибора.

Chem. Abtrs, 1955, 49, 11469. R. A. Johnson.

25316. Влияние температуры подачи на разделение жидких смесей при газожидкостной хроматографии. Поллард, Харди (The effect of temperature of injection upon the separation of liquid mixtures by gas-phase chromatography. Pollard F. H., Hardy C. J.), Chemistry and Industry, 1955, № 37, 1145—1146 (англ.)

Изучено влияние т-ры жидкой смеси, подаваемой в газожидкостную хроматографич. колонку (К) (РЖХим, 1955, 5770) при помощи микрошприца, на эффективность разделения. Разделялась смесь метанола (I), этанола (II) и изопропанола (III) в токе N_2 на К размером 80 × 0,4 *см* с кизельгуром, смоченным динонилфталатом, при т-ре К 40°. Число теоретич. тарелок, вычисленное по выходной кривой I, равно 100 при т-ре подачи 21°, 300 — при 48° и 390 — при 105°. При комнатной т-ре подачи разделение компонентов несовершенно, но становится полным при 105°. Повышение т-ры подачи способствует полноте разделения II и III больше, чем снижение скорости потока, удлинение колонки или снижение ее т-ры. На примере разделения смеси ацетона, CH_2Cl_2, $CHCl_3$ и CCl_4 показана зависимость высоты пиков от т-ры подачи. Число теоретич. тарелок возрастает с уменьшением объема подаваемой смеси и с увелич. удерживаемого объема. В. А.

25317. Распределительная хроматография синтетических детергентов. Франкс (Partition chromatography of synthetic detergents. Franks F.), Nature, 1955, **176**, № 4484, 693—694 (англ.)

Смеси алкил-, алкиларил-, *втор*-алкил-сульфатов Na и четвертичных аммониевых или пиридиниевых солей разделены хроматографией (в нисходящем потоке или радиальной) на бумаге, пропитанной алифатич. спиртом с длинной цепью (обычно цетиловым), служащим неподвижной фазой. Подвижный р-ритель — насыщ. цетиловым спиртом смесь воды и этанола. Проявление хроматограмм происходит в течение 10—24 час., после чего они высушиваются, погружаются в 0,5%-ный р-р ацетата Cu и опрыскиваются 0,05%-ным р-ром родамина 6GB. Зоны детергентов окрашиваются при этом в малиновый цвет на розовом фоне (темнопурпуровый цвет на желтом фоне в УФ-свете). Приводится таблица значений R_f для соединений с числом атомов C в цепи от 12 до 18 при проявлении р-рами, содержащими от 50 до 75% этанола. В. А.

25318. Исследование скорости протекания растворителей через хроматографические колонки. Часть III. Зависимость между протекшим за единицу времени объемом растворителя и высотой адсорбционной колонки. Гупта, Бхаттачария (Studies on the velocity of flow of solvents through chromatographic columns. Part III. Relation between volume of flow of the solvent per unit time and the height of the absorbent columns. Gupta D. R., Bhattacharya Abani K.), J. Indian Chem. Soc., 1955, **32**, № 2, 123—126 (англ.)

Экспериментально исследована зависимость скорости потока v/t (v — объем р-рителя, t — время) от высоты h колонки, при постоянном напоре. Опыты ставились на колонках с $CaCO_3$, кремневой к-той, фуллеровой землей, кизельгуром и MgO с водой, метанолом, метилацетатом, ацетоном и бензолом. Найдено, что отношение $vh/t = k$ достигает постоянной величины при $h > h_{кр}$, причем для всех адсорбентов (кроме MgO) и р-рителей $h \approx 4{,}5$ *см*. Для полярных р-рителей k меньше, чем для аполярных; в случае H_2O и CH_3OH k приблизительно одинаковы для всех адсорбентов. C_6H_6 способствует агломерации частиц адсорбентов. Часть II см. РЖХим, 1955, 18465. В. А.

25319. Адсорбция и хроматография слабополярных веществ на ионообменниках в неводной среде. Грубхофер, Шлейт (Über die Adsorption und Chromatographie schwach polarer Substanzen an Ionenaustauschern im nichtwäßrigen Medium. Grubhofer N., Schleith Lotte), Naturwissenschaften, 1955, **42**, № 21, 580 (нем.)

Мочевина слабо адсорбируется сильнокислотными ионитами из водн. р-ров, но адсорбция заметно возрастает при переходе к неводн. р-рителям: на 1 *г*. воздушно-сухого дауэкса-50 в H-форме из 1%-ного р-ра сорбируется (в *мг*): из воды 82, из 95%-ного метанола 161, из 100%-ного метанола 168, из смеси метанол-эфир (1 : 2) 230. Из последнего р-рителя адсорбируются: фенилмочевина 58, тиомочевина 84, симметрич. диметилмочевина 124, асимметрич. 288. Бензамид, дифенилмочевина и дифенилтиомочевина не адсорбируются. Различие в адсорбируемости использовано для хроматографич. разделения смеси перечисленных в-в при промывании колонки 97%-ным метанолом. Адсорбируемость мочевины слабокислотным (амберлит IRC-50) и сильноосновным (дауэкс-2) ионитами незначит. В. А.

25320. Электрохимические свойства ионообменных смол. Часть 2. Ионная проводимость в поперечно-связанной полиметакриловой кислоте. Деспич, Хилс (Electrochemical properties of ion-exchange resins. Part 2. — Ionic conductance in cross-linked polymethacrylic acid. Despić A., Hills G.J.), Trans. Faraday Soc., 1955, **51**, № 9, 1260—1267 (англ.)

В развитие ранее опубликованной работы (часть 1, РЖХим, 1956, 560) изучена эквивалентная электропроводность λ ионов K^+ в массивных цилиндрич. образцах полиметакрилового катионита (ПК). Для устранения поглощения ПК подвижного аниона (OH^-) образцы Н-формы ПК нейтрализовались до желаемой степени (α) в сильноразб. ($\leqslant 0{,}001$ н.) р-рах KOH в течение 6—8 недель для достижения равномерности распределения ионов. Определены зависимость набухания от α, уд. электропроводность ϰ при 25° и значения λ для соответствующих конц-ий c_i иона K^+ в ПК. Зависимость λ от c_i необычна: при постоянном объеме V_R набухшего ПК λ возрастает с ростом c_i и проходит через максимум. Анализ наблюдаемой зависимости λ от α, c_i и V_R с использованием теории электроосмотич. явлений (Schmid, Z. Elektrochem., 1952, 56, 181) приводит к разграничению роли факторов, влияющих на λ: 1) образования ионных пар, 2) влияния вязкости среды и 3) степени набухания ПК. В. А.

25321. Новый метод ионообменной хроматографии. Хейл (A new technique in ion-exchange chromatography. Hale D. K.), Chemistry and Industry, 1955, № 37, 1147—1148 (англ.)

Предложен следующий способ изготовления тонкого листового материала (бумаги) для хроматографич. анализа: Зео-карб 225 (сильнокислотный полистирольный катионит) в NH_4^+-форме измельчается с водой на шаровой мельнице и смешивается с суспензией бумажной массы. Смесь отсасывается через ткань, и образовавшиеся листы высушиваются. Аналогично готовится анионитовая бумага из смеси сильноосновного амберлита IRA-400 (с добавкой неионогенного поверхностноактивного в-ва диспарсола А) с бумажной массой. На катионитовой бумаге обычным хроматографированием в восходящем потоке с применением 1—2 н. HCl легко разделяются Cu^{2+} ($R_f = 0{,}3$) и Cd^{2+} ($R_f = 0{,}85$). Хроматограмма окрашивается обработкой NH_3 и H_2S. В нисходящем потоке, при промывании 1 *M* молочной к-той, нейтрализованной NH_3 до pH 3, успешно разделяются Pr^{3+} и Nd^{3+}. Четкое разделение хлоридов ($R_f = 0{,}75$), бромидов ($R_f = 0{,}50$) и иодидов ($R_f = 0{,}13$) достигается на анионитовой бумаге в NO_3^--форме при промывании 2 н. $NaNO_3$; хроматограмма окрашивается обработкой $AgNO_3$ и фотографич. проявителем. Анионитовая бумага пригодна и для разделения металлов в р-рах HCl: при промывании 8 н. HCl R_f для Co и Ni равны соответственно 0,05 и 0,95. R_f Co сильно зависит от конц-ии HCl, возрастая от 0,03 в 9,3 н. HCl до 1,00 в 2,3 н. HCl. Столь же успешно новые листовые материалы могут применяться и для разделения органич. ионов. В. А.

25322. Изучение анионного обмена. XVIII. Германий и мышьяк в растворах HCl. Нелсон, Краус (Anion-exchange studies. XVIII. Germanium and arsenic in HCl solutions. Nelson Frederick, Kraus Kurt A.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 17, 4508—4509 (англ.)

На анионите, применявшемся в предыдущих работах (Часть XVII, РЖХим, 1956, 15772), изучено поглощение Ge(4+), As(3+) и As(5+), меченных радиоактивными изотопами, из р-ров в HCl различной конц-ии. Определен коэфф. распределения (*D*) элемента между анионитом и р-ром и найдено, что Ge(4+) и As(3+) при конц-иях HCl от 0,1 до ∼4 *M* сорбируются слабо и лишь при более высоких конц-иях HCl их сорбция быстро возрастает до $D = 185$ у Ge(4+) в 10 *M* HCl и $D = 26$ у As(3+) 11 *M* HCl. Сорбируемость As(5+) остается незначительной, изменяясь от $D = 1{,}8$ в 0,1 *M* HCl до $D = 4$ в 10 *M* HCl. Сорбируемость Ge(4+) и As(3+) свидетельствует об образовании анионных комплексов с HCl. Повидимому, имеется причинная связь между комплексообразованием и летучестью этих элементов в р-рах конц. HCl и их экстрагируемостью органич. р-рителями. В случае As(5+) вероятно сорбируется к-та H_3AsO_4. Применяя последовательную отмывку р-рами HCl различной конц-ии (от 6,2 до 0,4 *M*), можно четко разделить смесь Eu(3+) (не сорбируется анионитом), As(5+), Ge(4+) и Fe(3+). Легко разделяется и смесь As(5+) (отмывкой 9 *M* HCl) и As(3+) (0,1 *M* HCl). В. А.

25323. Электрохимическое исследование ионитов. (Часть 12). Получение анионообменных мембран анилинового типа и их электрохимические свойства. Сэйяма, Або, Сакаи (イオン交換體の電氣化學的研究.（第12報）.アニリン系アニオン交換樹脂膜の製造と性質.清山哲郎.阿保雅宏, 坂井渡）, 電氣化學, Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1955, 23, № 6, 314—318 (япон.; рез. англ.)

Описан способ приготовления гомог. анионитовых мембран (Мб), типа анилиновых смол, с высокоизбирательной проницаемостью и большой обменной емкостью — до 5,59 *мэкв/г*. Исследованы электрохим. свойства Мб, обладающих слабоосновными свойствами. Потенциал Мб (сохранявшийся в конц. р-ре HCl) между 0,1 и 0,01 н. NaCl имеет небольшую отрицательную величину, но неустойчив вследствие наличия в Мб диффундирующей HCl и частичного гидролиза Cl-формы анионита. Для уточнения роли гидролиза исследовано равновесие обмена пары Cl^-— OH^- и показано, что кривая зависимости коэфф. избирательности от содержания Cl^- в Мб подтверждает слабоосновной ее характер. Уд. электропроводность (ϰ) Мб зависит от произведения $[H^+]$ $[Cl^-]$ в равновесном р-ре, причем lg ϰ линейно зависит от содержания Cl^- в Мб. Часть 11 см. РЖХим, 1956, 12577. В. А.

25324. Влияние растворителя на ионообменное равновесие. Часть II. Сакаки (Solvent effects on ion exchange equilibria. Part II. Sakaki Tomohiko), Bull. Chem. Soc. Japan, 1955, 28, № 3, 220—222 (англ.)

В развитие части I (РЖХим, 1956, 12570) рассмотрена термодинамич. схема процесса ионообменной сорбции: $\Delta F = \Delta F_1$ (десольватация катиона) $+ \Delta F_2$ (сорбция) $+ \Delta F_3$ (фиксация анионом смолы) и высказывается предположение, что ΔF_2 и ΔF_3 неспецифичны для различных ионов и что, следовательно, относительное ионообменное сродство в основном определяется свободной энергией сольватации катионов ΔF_1. Поэтому ур-ние (1) части I может быть видоизменено путем введения чисел гидратации катионов $n_н$ и $n_м$, заимствованных из литературы (Stokes R. H., Robinson R. A., J., Amer. Chem. Soc., 1948, 70, 1870) — $\Delta F = RT \ln K_н^м \approx B + (n_н - n_м/z)(C_n/D_s)$ (2), где $B = (n_н - n_м/z)(C_n/(D_s)_0)$, D_s и $(D_s)_0$ — диэлектрич. проницаемости водно-спиртового и водн. р-ров, *z* — валентность катиона. Ур-ние (2) является приближенным и полуэмпирич., но в области значений $D_s > 55$ линейная зависимость ΔF от $1/D_s$ хорошо подтверждается опытом не только для катионов с $z = 1$, но и для $z = 2$. Наклон прямых (ΔF, $1/D$) убывает в последовательности: $K^+ > Na^+ > 1/2Ba^{2+} > 1/2\,Sr^{2+} > 1/2\,Ca^{2+} > Li^+ > 1/2\,Mg^{2+}$. Дается оценка величины объема свободного р-рителя в фазе смолы: 0,20 — 0,25 *мл/г* сухой смолы. З. В.

25325. Равновесие при обмене анионов с участием ионов гидроксила. Ямабэ (OH-の關與する陰イオン交換平衡に關する研究. 山邊武郎）, 工業化學雜誌

Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Soc., 1955, 58, № 3, 186—188 (япон.)

Исследован обмен OH^- и Cl^- на сильноосновных анионитах, амберлитах IRA-400 и 410 при различных конц-иях ионов и разном соотношении смолы и р-ра. Показано, что избирательная сорбируемость OH^- на амберлите IRA-410 выше, чем на IRA-400.

Chem. Abstis, 1955, 49, 13554. Katsuya Inouye.

25326. Ионообменное равновесие рубидия, цезия и таллия. Боннер (Ion-exchange equilibria involving rubidium, cesium and thallous ions. Bonner O. D.), J. Phys. Chem., 1955, **59**, № 8, 719—721 (англ.)

В продолжение ранее опубликованных работ (РЖХим, 1955, 5395, 5396) изучено равновесие обмена Rb^+, Cs^+ и Tl^+ на образцах дауэкса-50 с различным содержанием ДВБ при постоянной ионной силе $\sim 0{,}1\,M$. Состав равновесных систем определялся прямым анализом обеих фаз. Приведены графики зависимости коэфф. избирательности k от молярного % катиона в фазе сорбента (N) и таблицы вычисленных по ур-нию $\lg K = \int_0^1 \lg k \cdot dN$ значений истинной тремодинамич. константы равновесия K. При этом вычислении в качестве стандартного состояния р-ра принят гипотетич. 1 M р-р, в котором электролит считается идеальным. Стандартное состояние смоляной фазы — чистые солевые формы при соответствующих величинах набухания. Максим. поглощение воды солевыми формами уменьшается в последовательности: $Li^+ > H^+ > Na^+ > NH_4^+ > K^+ \geqslant Rb^+ \geqslant Cs^+ > Ag^+ > Tl^+$, а для каждой солевой формы — с повышением поперечной связанности полимера (% ДВБ). Величины K, напротив, в той же последовательности возрастают: при обмене Na^+ и Tl^+ на Li^+ на смоле с 8% ДВБ K равно соответственно 1,26 и 9,66. Для одинаковых солевых форм значения K возрастают с увеличением % ДВБ: напр., при увеличении % ДВБ от 4 до 16 величина K для Tl^+ изменяется от 5,20 до 22,2. Хотя k для Tl^+ значительно больше, чем для Ag^+, а поглощение воды в первом случае меньше, чем во втором, поведение Tl^+ и Ag^+ при сорбции на H^+-форме смолы сходно в одном отношении: в отличие от ионов щел. металлов значения k этих 2 ионов на смоле с малым (до 8%) содержанием ДВБ почти не зависят от N. Повидимому, коэфф. активности (γ) их солевых форм в большей степени определяют K, нежели осмотич. факторы. Положение Rb^+, Cs^+, Ag^+ и Tl^+ в указанной последовательности сорбционного сродства соответств. последовательности значений γ водн. р-ров их солей. В. А.

25327. Разделение переходных элементов на катионитах и образование хвостов в ходе элюирования. 1) Ni и Co. Кадомцева (Le problème de la séparation des éléments de transition sur un échangeur cationique, et le phénomène de queue, au cours de l'élution. 1) Cas de Ni-Co. Kadomtzeff Irène), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1954, 51, № 4, 197—200 (франц.)

Основная трудность при хроматографич. разделении Ni и Co на катионитах (при элюировании HCl) обусловлена наличием хвоста после прохождения пика зоны. Опыты производились на колонках с дауэксом-50, амберлитом JR-100 и ионом-X при радиометрич. контроле, над ходом хроматографирования с помощью изотопов Co^{60} и Ni^{65}; дополнительные определения Ni производились фотоколориметрически, по диметилглиоксимовой капельной р-ции на фильтровальной бумаге. Кол-во катионов, остающихся в хвосте, в значительной мере зависит от конц-ии c_0 р-ра соли, которым производится первичная зарядка колонки: чем больше c_0, тем больше остаток сорбированного катиона при элюировании HCl одинаковой конц-ии. Автор объясняет это сильной зависимостью скорости диффузии внутри зерен катионита от конц-ии ионов. Лучшим средством повысить разделяемость Ni и Co является снижение c_0 до 0,002 M. Устранение хвостов путем повышения конц-ии элюирующей к-ты ненадежно, так как оно ведет к взаимному загрязнению зон. Метод вытеснения катионом Mn^{2+} требует дополнительной очистки от этого компонента, особенно затруднительной при приготовлении радиоактивных препаратов. В. А.

25328. Получение и применение мембран из ионитов для электродиализа. Григоров О. Н. и другие (由離子交換劑製得的電 析用半透膜及其應用. 格里戈爾夫 О. Н.),化學世界, Хуасюэ шицзе, 1955, № 9, 424—425 (кит.)

См. РЖХим, 1954, 41042.

25329 К. Электрофорез на бумаге. Методы и результаты. Вундерлей (Die Papierelektrophorese. Methoden und Ergebnisse. Wunderley Ch., Frankfurt am Main, H. R. Sauerländer, 1954, 127 S., 10 DM) (нем.)

См. также: Адсорбция 27939—27944. Поверхн. натяжение 26019. Исслед. поверхностей 25206, 25207, 25210, 26111. Хроматография 25901, 24918—25920, 25948, 25954, 25969, 26012, 26018, 26030, 26031, 26033, 26041, 26047—26049, 27533; 8410—8415Бх, 8418—8422Бх. Ионный обмен 25353, 25493, 25955, 26518, 26524, 26525, 26547, 27151, 27217, 27521; 8417Бх, 8488Бх. Электрофорез 26020, 26133; 8395—8401Бх.

ХИМИЯ КОЛЛОИДОВ. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

25330. Седиментация в цилиндрических трубках. Опыты с кюветой центрифуги, разделяющейся на секции путем сдвига. Рей, Дисон (Sedimentation in cylindrical tubes. Experiments with a sheared — boundary centrifuge cell. Ray Roger B., Deason Vallace R.), J. Phys. Chem., 1955, 59, № 9, 956—962

Предложена новая конструкция ротора с разделительной кюветой для препаративного ультрацентрифугирования. Пять дисков с аксиальными отверстиями одинакового радиуса (образующими секции кюветы) расположены до запуска ротора таким образом, что диски №№ 1, 3 и 5 (неподвижные) коаксиальны, а диски №№ 2 и 4, находящиеся между ними, параллельно смещены, благодаря чему все 5 секций разделены. После запуска ультрацентрифуги, под действием центробежного поля, особый механизм сдвигает подвижные диски так, что все диски становятся коаксиальными, и секции соединяются, образуя цилиндрич. трубку. При торможении ротора происходит обратный процесс, секции снова разделяются; после остановки ротора содержимое каждой секции извлекается и исследуется; таким путем определяется распределение конц-ии седиментирующего в-ва в радиальном направлении и вычисляется седиментационный коэфф. s. При расчете s приходится принимать во внимание несколько необычный характер седиментации в цилиндрич. трубке: седиментирующие под небольшим углом к стенкам трубки частицы, оседая на них, образуют плотный поверхностный слой р-ра, скользящий по направлению к дну. Предложен ряд ф-л для учета этого и подобных ему эффектов и приведены результаты опытов с монодисперсным полистирольным латексом. Показано, что конвекция в ходе седиментации практически не имеет места. С. Ф.

25331. О пределах текучести, критической упругой деформации и критической скорости деформации релаксирующих коллоидных систем. Трапезников А. А., Докл. АН СССР, 1955, **102**, № 6, 1177—1180

Развиваются высказанные автором ранее (Коллоид. ж., 1950, 12, 67) соображения о возможности структурирования у жидкотекучих тел. Предел текучести P_k определяется как нагрузка P, ограничивающая область постоянной вязкости. Из анализа поведения максвеллова тела при постоянной скорости деформации $\dot{\varepsilon}$ следует, что P_k, помимо крит. скорости деформации $\dot{\varepsilon}_k$, характеризуется крит. упругой деформацией ε_k согласно ур-нию $P_k = \dot{\varepsilon}_k \eta_1 = \varepsilon_k E$, где η_1 и E — вязкость и модуль упругости. При $P > P_k$ $\dot{\varepsilon}$ складывается из релаксационного течения первичной структуры и течения частей структуры, перемещающихся вследствие разрыва связей. Преобразуя найденную экспериментально зависимость $\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_k \exp m(P - P_k)$ (m — постоянная), автор находит, что действующее в стационарном потоке напряжение $P_s = P_{k\ \text{упр}} + P_{\text{пласт}}$. Доля упругой и вязкой деформации определяется величиной времени релаксации ϑ. При $\vartheta \geqslant 10^5$ сек. практически текучести нет (тело ведет себя, как твердое). Явная текучесть (условно $\dot{\varepsilon} = 10^{-6}$ сек.$^{-1}$) наблюдается при $\vartheta \leqslant 10^3$ сек. Б. Ш.

25332. **Исследование полных реологических кривых и формулы для расчета эффективной вязкости структурированных жидкостей с молекулярно-кинетической интерпретацией входящих в них членов. Михайлов Н. В., Лихтгейм А. М.,** Коллоид. ж., 1955, 17, № 5, 364—378

На основе применения молекулярно-кинетич. представлений процесс течения структурированных жидкостей (СЖ) представлен, как итог двух процессов: разрушения связей под действием сдвигающих сил и тиксотропного восстановления части этих связей под действием теплового движения частиц. Исследованием полной реологич. кривой СЖ показано, что площадь, ограниченная этой кривой и осью градиентов скорости $\dot{\varepsilon}$, равна полной мощности H, необходимой для поддержания стационарного потока: $H = \int_0^{\varepsilon} P(\dot{\varepsilon})\, d\dot{\varepsilon}$ (1), где P — напряжение сдвига. Обоснована двучленная ф-ла для расчета эффективной вязкости: $\eta(\dot{\varepsilon}) = \eta(P) = \eta_m + \Delta\eta_s$ (2), где η_m — вязкость предельно разрушенной структуры, $\Delta\eta_s$ — инкремент структурной вязкости или доля вязкости, тиксотропно восстанавливающейся в процессе течения. Дан упрощенный вывод выражения для $\Delta\eta_s$ и предложена приближенная ф-ла для определения вязкости СЖ: $\eta(P) = \eta_m + (\eta_0 - \eta_m) \cdot P/b \cdot \mathrm{sh}(P/b)$ (3), где $b = 2kT/\delta^3$, δ — среднее расстояние между соседними частицами. Дана интерпретация значений входящих в ф-лу членов. Установлена колич. связь параметров реологич. кривой с периодом релаксации и модулем упругости. Предложенные ф-лы хорошо описывают эксперим. кривые, полученные для битума III при различных т-рах (РЖХим, 1956, 576). Теоретич. кривые тем лучше соответствуют эксперим, чем выше т-ра. Показано, что ф-ла Филиппова (Philippoff W., Kolloid- Z., 1935, 4, 71) применима только для $P < P_0$ и является в этом случае первым приближением к ф-ле (3). А. Т.

25333. **Новые данные об однозначности электрокинетического потенциала. Прост, Дамокош** (Újabb adatok az elektrokinetikus potenciál egyértelműségének kérdéséhez. Proszt János, Damokos), Tamás Magyar kem. folyóirat, 1953, 59, № 6, 165—171 (венг.; рез. англ.)

Исследованы причины несовпадений в значениях электрокинетич. потенциала ζ дисперсных систем для частиц различных размеров и при применении различных методов определения ζ. Растворение стекла из стенок аппаратуры исключалось путем покрытия их слоем силикона. Неполяризующиеся электроды, которые могут быть источником загрязнений, заменены на некорродирующие металлические. Действие атмосферной CO_2 уменьшено путем объединения прибора для электроосмоса с ячейкой для измерения электропроводности. После принятия этих мер значения ζ суспензий кварца в дважды перегнанной воде и при различных конц-иях ионов Al^{3+}, найденные методами электрофореза и электроосмоса, совпали, что доказывает существования однозначного ζ. Подтверждена зависимость ζ от размеров частиц. Е. У.

25334. **Исследование иллитовых суспензий под давлением. Болт, Миллер** (Compression studies of illite suspensions. Bolt G. H., Miller R. D.), Soil Sci. Soc. America Proc., 1955, 19, № 3, 285—288 (англ.)

Показано, что классич. теория двойного электрич. слоя Гуи — Чэпмана позволяет рассчитать «осмотическое» давление глинистых суспензий (С) в функции расстояния между частицами и конц-ии электролита. Описан прибор для измерения давления набухания глинистых С в интервале 0,1—100 *атм*. Результаты исследования нескольких образцов иллита на этом приборе согласуются с теоретич. выводами. Из своих опытов авторы делают следующие выводы о механизме флоккуляции С. 1. Силы притяжения между частицами глины в флоккулированных С, вероятно, представляют собой простые кулоновские силы между положительно и отрицательно заряженными участками на поверхности соседних частиц. 2. Ван-дер-ваальсовы силы не имеют значения при флоккуляции изученных С. 3. Энергия флоккуляции мала и не может оказать заметного сопротивления при механич. разрыве агрегатов. Н. Ф.

25335. **Факторы, не учитываемые при рассмотрении электроосмоса в пористых телах. Миллер** (Neglected aspects of electroosmosis in porous bodies. Miller R. D.), Science, 1955, 122, № 3165, 373—374 (англ.)

Внутри пористой перегородки, разделяющей два электродных пространства, при наложении электрич. поля числа переноса ионов, заряженных разноименно с перегородкой, и движущихся в направлении эндосмотич. течения (ЭТ) воды, больше, чем у ионов с одноименным зарядом. Вследствие этого происходит накопление электролита у поверхности 1 перегородки, через которую вода втекает в последнюю, и обеднение у поверхности 2, через которую вода вытекает. В результате у поверхности 1 ζ — потенциал снижается, электропроводность возрастает, и, следовательно, градиент внешнего напряжения убывает, а ЭТ замедляется. Противоположная картина наблюдается на поверхности 2. Благодаря этому возникают механич. усилия внутри перегородки, неодинаковые на обеих ее сторонах, и давление воды внутри пор выше, чем в электродных пространствах на том же уровне. Это оказывает влияние на ЭТ и должно учитываться при рассмотрении электроосмотич. явлений. В. А.

25336. **Свойства асбеста. I. Химия поверхности хризотила и его коллоидно-химические свойства. Пандсак** (The properties of asbestos. I. The colloidal and surface chemistry of chrysotile. Pundsack Fred L.), J. Phys. Chem. 1955, 59, № 9, 892—895 (англ.)

По кривым дифференциального термич. анализа (ДТА), термогравиметрич. кривым, уд. поверхности (S), измеренной методом БЭТ, электрокинетич. свойствам, pH и мутности суспензий изучены свойства мелкодисперсного хризотила (I) из квебекского месторождения (Канада). На кривой ДТА имеется широкий эндотермич. пик с максимумом при 670°, соответствующий

удалению связанной воды, и более резкий экзотермич. пик с максимумом при 800°, обусловленный образованием форстеритной фазы. Размалывание I в лабор. мельнице разрыхляет волокна I и увеличивает S от 7—18 до 50 *м²/г*. Химически I ведет себя подобно $Mg(OH)_2$; 0,5%-ная суспензия I в несодержащей CO_2 воде имеет pH 10,33 (10,37 в случае $Mg(OH)_2$). Обнаружено необычное вполне воспроизводимое явление значительной разницы pH в осевшей суспензии (pH 9,87) и в находящемся над ней р-ре (pH 9,20). Изоэлектрич. точка суспензии I отвечает pH 10,1; в более щел. области частицы I заряжены отрицательно, в более кислой — положительно. Автор объясняет эти наблюдения тем, что поверхность волокон I состоит из слоя $Mg(OH)_2$ на подложке из кремнезема, причем поверхностный слой $Mg(OH)_2$ может диссоциировать в кислой, нейтр. и щел. областях подобно чистой $Mg(OH)_2$. В дискуссии по докладу автор на основании собственных измерений плотности I утверждает, что волокна I не имеют трубчатого строения, как это считалось до сих пор. З. В.

25337. Исследование процессов коагуляции. XI. Коагуляция положительного золя бромида серебра сукцинатом, фумаратом и малеатом калия. Г е р а к, Т е ж а к (Methorics of the coagulation processes. XI. Coagulation effect of potassium succinate, potassium fumarate and potassium maleate on positive silver bromide sol. H e r a k J., T e ž a k B.), Arhiv kemiju, 1955, **27**, № 2, 49—52 (англ.; рез. хорв.)

По ранее описанной методике (РЖХим, 1955, 9312) проведены две серии опытов по коагуляции двухвалентными органич. анионами положительного золя AgBr в момент его образования при смешении р-ров $AgNO_3$ и KBr. В одной серии опытов коагулирующие конц-ии сукцината (c_I) фумарата (c_{II}) и малеата K(c_{III}) определены при постоянной конц-ии KBr($2 \cdot 10^{-4}$ н.), постоянном pH (6—6,8) и переменной конц-ии $AgNO_3$ ($2 \cdot 10^{-3}$ — $2,2 \cdot 10^{-4}$ н.); в другой серии c_I и c_{II} определены для системы $AgNO_3$ — KBr — HNO_3 при тех же условиях, но с переменным pH (3,0—6,5). Показано, что c_I, c_{II} и c_{III} зависят от конц-ии $AgNO_3$ и что эта зависимость такая же, как у аниона SO_4^{2-} (РЖХим, 1955, 9312). Найденное в опытах различие в значениях c_I, c_{II} и c_{III} для одной и той же конц-ии стабилизирующего иона (Ag^+) авторы объясняют различием растворимости соответствующих солей Ag. Показано также, что с ростом конц-ии ионов H^+ (при уменьшении pH от 6 до 4) c_I и c_{II} резко увеличиваются, что обусловлено смещением ионного равновесия влево, ведущим к уменьшению числа двухвалентных анионов: $H_2An \rightleftarrows H^+ + HAn^- \rightleftarrows H^+ + An^{2-}$.

Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 28667. И. Г.

25338. Исследование процессов коагуляции. XII. Влияние состава и свойств растворителя на коагуляцию отрицательных золей галоидного серебра. К р а т о х в и л, Т е ж а к (Methorics of coagulation processes. XII. The influence of the composition and the properties of solvent on the coagulation of negative silver halide sols. K r a t o h v i l J., T e ž a k B.), Arhiv kemiju, 1955, **27**, № 2, 73—91 (англ.; рез. хорв.)

Изучена коагуляция солями KNO_3, $Ba(NO_3)_2$ и $La(NO_3)_3$ отрицательных золей галоидного серебра: AgCl в смесях вода-ацетон, AgBr в смесях вода-ацетон и вода-глицин и AgJ в смесях вода-этанол, вода-ацетон и вода-глицин. Методика приготовления и исследования золей описаны ранее (Težak B. и др., J. Phys. Chem., 1951, 55, 1557). В большинстве случаев увеличение конц-ии органич. р-рителя, т. е. уменьшение диэлектрич. проницаемости D среды ведет к уменьшению коагулирующей конц-ии ($C_к$); в смесях же вода-глицин, D которых растет с увеличением конц-ии глицина, наблюдается обратное явление. С увеличением конц-ии стабилизирующего иона (Cl^-, Br^- или J^-) значения $C_к$ уменьшаются. Исключение составляют опыты по коагуляции $Ba(NO_3)_2$ золей AgJ в смесях вода-этанол и вода-ацетон и золя $AgBr_2$ в смеси вода-ацетон, для которых $C_к$ постоянна при всех конц-иях стабилизирующих ионов. По мнению авторов, для интерпретации этих результатов непригодны ни теория Оствальда, ни теория Дерягина — Фервея — Овербека. Отмечена тесная связь между $C_к$ и крит. расстоянием для образования ионных пар по Бьерруму. Приведены также соображения о роли других факторов. И. Г.

25339. Атмосферные влияния на старение неорганического золя. Н е й в и р т (Atmosphärische einflüsse auf die Alterung eines anorganischen Sols. N e u w i r t h R.), Meteorol. Rundschau, 1955, **8**, № 7-8, 108—113 (нем.)

В развитие ранее опубликованной работы (РЖХим, 1955, 39880) посредством измерений мутности, проводившихся ежедневно в течение 2 лет, исследовано влияние метеорологич. условий на коагуляцию золя As_2S_3. Показано, что скорость коагуляции то возрастает, то убывает и что эти колебания вызваны метеорологич. факторами — прохождением холодного фронта и т. д. Надежного объяснения этим явлением дать не удалось, одной из возможных причин авторы считают действие на золи космич. 1-*см* электромагнитных волн, интенсивность которых на уровне земли существенно зависит от метеорологич. условий. Н. Ф.

25340. Об условиях коагуляции железисто — синеродистого марганца и об удалении ионов марганца из раствора в присутствии ионов Mg^{2+} и PO_4^{3-}. В а с и л ь е в Д. В., Изв. Куйбышевск. инж.-мелиор. ин-та, 1955, **11**, 223—225

Установлено, что при действии избытка $K_4Fe(CN)_6$ на растворимые соли марганца образуется легко пептизируемый осадок из крупных колл. частиц и высокоустойчивый золь из мелких частиц. Прибавление 2%-ного р-ра желатины в кислой среде (PH<4,7) при 60—70° вызывает образование осадка, не проходящего через фильтр, что дает возможность применить $K_4Fe(CN)_6$ для отделения ионов Mn^{2+} от ионов Mg^{2+} в присутствии ионов PO_4^{3-}. И. Е.

25341. Реакции в водных растворах, приводящие к образованию межфазных мембран. I. Образование и состав межфазных мембран. И н о у э, К и т а н о, Я г и у (界面膜生成による水溶液反應の研究.第1報.界面膜の生成とその組成. 井上嘉龍, 北野康,柳生勇次郎）, 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1955, 76, № 1, 19—22 (япон.)

Если осторожно привести в соприкосновение конц. р-ры Na_2CO_3 и $MgCl_2$, то перед выпадением осадка образуется прозрачная межфазная мембрана. Хим. состав мембран близок к соотношению Na_2CO_3: $MgCl_2$ = 3 : 2. В случае K_2CO_3 состав мембраны аналогичен. Присутствие в мембране $MgCO_3$ делает ее неустойчивой.

Chem. Abstrs, 1955, 49, 12928. K. Yamasaki.

25342. Реакции в водных растворах, приводящие к образованию межфазных мембран. II. Зависимость между межфазным потенциалом и составом мембран. И н о у э, К и т а н о, К о я м а (界面膜生成による水溶液反應の研究.第 2 報.液間起電力と界面膜.井上嘉龍.北野康,小山三良）, 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1955, 76, № 1, 22—25 (япон.)

При смешивании конц. водн. р-ров $Ca(NO_3)_2$ и K_2CO_3, $MgCl_2$ и K_2CO_3, $MgCl_2$ и Na_2CO_3 вначале проис-

ходит диффузия, а затем образование двойного электрич. слоя. После этого, но еще до выпадения осадка, образуется прозрачная межфазная мембрана. Скорость образования двойного электрич. слоя и осадка может быть определена по величине межфазного потенциала.

Chem. Abstrs, 1955, 49, 12928. K. Yamasaki.

25343. **Определение распределения размеров частиц в полидисперсных системах путем измерения угловой зависимости рассеянного вперед света при очень малых углах. Цзинь, Слепцевич, Трайбус** (Determination of particle size distributions in polydispersed systems by means of measurements of angular variation of intensity of forward-scattered light at very small angles. Chin J. H., Sliepcevich C. M., Tribus M.), J. Phys. Chem., 1955, **59**, № 9, 845—848 (англ.)

Описано эксперим. устройство для измерений распределения размеров в полидисперсных системах по светорассеянию, основанное на методе подвижной точечной диафрагмы, предложенном в предыдущем сообщении (РЖХим, 1956, 22159). Установка состоит из монохроматич. источника параллельного светового пучка, кюветы, приемного устройства с линзой, подвижной «точечной» (0,8 *мм*) диафрагмы и фотоумножителя. Приведен пример измерений на полидисперсной суспензии из стеклянных шарообразных частиц (диам. 2—40 μ) в воде. Рассчитанное по интегральной ф-ле распределение размеров частиц отлично согласуется с данными микроскопич. исследования. Совпадение результатов, полученных при двух различных конц-иях суспензии, позволяет заключить, что оптич. метод является даже более точным, нежели микроскопич. Описаны также некоторые детали расчетов и обсуждены возможные источники ошибок при измерениях. С. Ф.

25344. **Определение молекулярного веса пепсина методом рассеяния света. Кронман, Стерн** (A light scattering investigation of the molecular weight of pepsin. Kronman Martin J., Stern Malvin D.), J. Phys. Chem., 1955, **59**, № 9, 969—973 (англ.)

Молекулярный вес *M* пепсина (I) определялся методом рассеяния света в 0,200 *M* ацетатном буфере при pH 4,5 и т-рах 25,6 и 14,8°. Применена обычная техника измерений: определялась мутность р-ров под углом 90°, и *M* рассчитывался по ф-ле Дебая; параллельно производились измерения асимметрии рассеяния. Подробно описаны предварительные опыты по калибровке прибора и измерению инкремента показателя преломления $\Delta n/\Delta c$, которым определяется величина оптич. множителя *H* в функции Дебая Hc/τ (обозначения имеют обычный смысл). Конц-ия **I** определялась по Кьельдалю; полное содержание «белкового» азота в **I** принималось при этом равным 14,6%, а избыточный («небелковый») азот исключался осаждением **I** трихлоруксусной к-той. $\Delta n/\Delta c$ зависит от pH р-ра и способа приготовления образца, колеблясь в пределах от 0,1825 до 0,1928 *см³/г*. Исследование, проведенное на трех продажных препаратах **I**, показало, что в среднем $M=(34{,}8\pm0{,}87)\cdot10^3$, что согласуется с прежними литературными данными. Авторы полагают, что полученная ими цифра 34 800 является верхним пределом *M* пепсина, так как измерения асимметрии рассеяния показывают, что фермент легко агрегирует (вплоть до $M = 500\,000$) при встряхивании р-ра: это указывает на крайнюю его нестабильность и подверженность поверхностной денатурации с последующим сливанием глобул. Наряду с этим р-ры могут быть загрязнены низкомолекулярными продуктами автолиза, конц-ия которых, по мнению авторов, весьма мала. Из сказанного следует, что р-ры **I**, предназначенные для измерений *M* или формы глобул, необходимо сохранять с особыми предосторожностями. С. Ф.

25345. **Влияние спиртов на критическую концентрацию мицеллообразования мыл жирных кислот и их смесей. Синода** (The effect of alcohols on the critical micelle concentrations of fatty acid soaps and the critical micelle concentration of soap mixtures. Shinoda Kōzō), J. Phys. Chem., 1954, **58**, № 12, 1136—1141 (англ.)

Действие различных спиртов на критич. конц-ию мицеллообразования ($C_{кр}$) каприлата, каприната, лаурата и миристата K определялось по изменению цвета пинацианолхлорида. Найдено, что $C_{кр}$ этих мыл линейно убывает с ростом конц-ии спирта; логарифм же скорости этого убывания — линейная функция числа углеродных атомов в молекулах спиртов и мыл. Эти зависимости объясняются уменьшением как плотности заряда на поверхности мицеллы, так и свободной энергии смешения при проникновении молекул спирта в окружающий мицеллу молекулярный частокол. Энергия перехода одной группы CH_2 из водн. фазы в углеводородную при 10° равна 1,1 *kT* или 620 *кал/моль*. Определена $C_{кр}$ нескольких тройных смесей мыл и выведено теоретич. ур-ние для $C_{кр}$ многокомпонентных смесей. Эксперим. значения $C_{кр}$ хорошо согласуются с вычисленными. Г. С.

25346. **Влияние концентрации и валентности солей на критическую концентрацию мицеллообразования додецилсульфатов натрия и кальция. Синода** (The effect of concentration and valency of added salts on the critical micelle concentration of sodium and calcium dodecyl sulfates. Shinoda Kōzō), Bull. Chem. Soc. Japan, 1955, **28**, № 5, 340—343 (англ.)

Считая электрич. потенциал ψ мицеллы функцией координаты *x*, нормальной к ее поверхности, и применяя ур-ние Пуассона — Больцмана, автор получает ур-ние:

$$(-4\pi\sigma/D)^2 = (8\pi kT/D)\,\Sigma\, n_i\,[\exp(-z_i e\psi_0/kT) - 1] \quad (1)$$

(σ — поверхностная плотность заряда, ψ_0 — потенциал на поверхности мицеллы, *D* — диэлектрич. проницаемость среды, z_i — валентности ионов, n_i — число их в 1 *мл* р-ра, *e* — элементарный заряд). Если мицеллообразующими ионами являются анионы, т. е. ψ_0 имеет отрицательный знак, то величина $-z_0 e\psi_0$ будет положительной для катионов и отрицательной для анионов. Таким образом, из ур-ния (1) вытекает, что валентность прибавляемых ионов влияет на заряд поверхности только в случае, если их заряд и заряд мицеллообразующих ионов противоположны. Ур-ние (1) применено к расчету ψ_0 в зависимости от величины крит. конц-ии мицеллообразования $c_{кр}$ солей органич. к-т с длинной цепью R и конц-ии добавок. Расчеты выполнены для соединений типа R_2M (2+) и RM (1+) в присутствии солей с одно-, двух- и трехвалентными катионами. Хорошее совпадение рассчитанных значений $c_{кр}$ с эксперим. данными Ланге (Kolloid-Z., 1951, **121**, 66) для р-ров додецилсульфатов Na и Ca, а также их смесей подтверждают возможность колич. расчета зависимости $c_{кр}$ от конц-ии и валентности прибавленной соли. Б. Т.

25347. **О возможности получения коацерватов полиамидов и об их применении для фракционирования. Лончковский, Турская** (O możliwości otrzymywania koacerwatów poliamidów i zastosowania tych układów do frakcjonowania. Łączkowski Marceli, Turska Eligia), Roczn. chem., 1955, **29**, № 2-3, 941—942 (польск.; рез. англ.)

Получен коацерват полиамида из ε-капролактама, растворенного в смеси фенола, этиленгликоля и воды. Во внешней фазе остаются лишь наиболее легкие фракции полиамида, в фазе коацервата находятся все остальные фракции с высшими мол. весами. Обе фазы различаются между собой только содержанием полимера, а соотношения других компонентов в них одинаковы. Применяя полученный коацерват для фракционирования полиамида, авторы приготовили 30 фракций, значительно различающихся между собой по молекулярному весу. Д. Т.

25348. **Явления предсепарации и микрокоацервация.** **Осава** (Preseparation phenomena and microcoacervation. Oosawa Fumio), J. Phys. Chem., 1955, **59**, № 7, 577—580 (англ.)

По аналогии с явлениями предконденсации газов и предплавления твердых тел теоретически рассматривается вопрос о предсепарации и микрокоацервации в р-рах высокополимеров и биоколлоидов. На нескольких примерах показано, что в р-рах высокополимеров явно выраженная предсепарация — довольно обычное явление. Вероятно, это одна из причин, почему микрокоацервация легко может быть обнаружена в этих р-рах. Изменения распределения размеров капелек и общего объема второй фазы исследованы по методу Я. И. Френкеля (Кинетическая теория жидкостей. М., 1947, гл. 7). Г. С.

25349. **Полиамфолиты.** **Качальский, Миллер** (Polyampholytes. Katchalsky A., Miller Israel R.), J. Polymer Sci., 1954, **13**, № 68, 57—68 (англ.)

Изучены амфотерные полиэлектролиты (ПЭ) с различным относительным содержанием кислотных и основных функциональных групп, приготовленные путем сополимеризации различных относительных кол-в метакриловой к-ты и 2-винилпиридина (степень полимеризации 200—700). Показано, что для амфотерных ПЭ характерны следующие особенности: существование скачка pH на кривых титрования в изоэлектрич. точке (ИТ) — степень ионизации ПЭ остается почти постоянной при значительном изменении pH; резкое падение уд. вязкости в ИТ. Построена удовлетворительно согласующаяся с опытом колич. теория, позволяющая объяснить эти особенности. Теория учитывает изменение формы молекул ПЭ и энергии электростатич. взаимодействия заряженных групп ПЭ при изменении степени ионизации кислотных и основных функциональных групп ПЭ и ионной силы р-ра. Теория позволяет определить величину характеристич. константы диссоциации мономерных звеньев и ИТ ПЭ. Е. С.

25350. **Коагуляция и пептизация растворов полиэлектролитов ионами детергентов. I.** **Саито** (Koagulation und Peptisation von Polyelektrolytlösung durch Detergent-Ionen. I. Saito Shuji), Kolloid-Z., 1955, **143**, № 2, 66—73 (нем.)

Измерены вязкость, мутность и поверхностное натяжение водн. р-ров полиакриловой к-ты (**I**), в присутствии катионных детергентов (Д): октил-, децил-, додецил-, тетрадецил- и цетиламинхлорида и додецил-, цетил- и октадецилтриметиламмонийхлорида. При постепенном прибавлении Д происходит коагуляция **I**, а затем **I** пептизируется. Коагуляция **I** связана с адсорбцией ионов Д за счет электростатич. и ван-дер-ваальсовых сил. В результате этой адсорбции заряд молекул I нейтрализуется и они гидрофобизируются. При пептизации **I** избытком алкилтриметиламмонийхлоридов образуются комплексы, имеющие нитеобразное строение, и получаются прозрачные вязкие р-ры. Пептизация избытком алкиламинхлоридов ведет к мутным, маловязким суспензиям, в которых коплексы имеют форму клубков. В гомологич. рядах Д для всех членов, кроме самых высших, соблюдается линейная зависимость между логарифмом коагулирующей и пептизирующей конц-ии и числом углеродных атомов в алкильном радикале. Кол-во ионов Д, адсорбируемое на **I** при коагуляции и пептизации, уменьшается с ростом алкильного радикала. Коагулированные частицы комплекса **I** + Д, образовавшиеся при разных конц-иях и разной степени нейтр-ции **I**, адсорбируют при пептизации одинаковое кол-во ионов Д. И. С.

25351. **Диссоциация слабых полимерных кислот и оснований.** **Качальский, Шавит, Эйзенберг** (Dissociation of weak polymeric acids and bases. Katchalsky A., Shavit N., Eisenberg H.), J. Polymer Sci., 1954, **13**, № 68, 69—84 (англ.)

Изучено потенциометрич. поведение нескольких полимерных к-т и оснований, обычно хорошо описываемое ф-лой $pH = pK_0 - \lg[(1-\alpha)/\alpha] + (0{,}4343/kT) \times (\delta F_e/\delta\nu)_\varkappa$ (Arnold A., Overbeek J. Th. G., Recueil trav. Chim., 1950, **61**), где pK_0 — характеристич. константа диссоциации мономерного звена, α — степень ионизации, F_e электростатич. свободная энергия полииона, ν — число ионизованных групп в нем, $\varkappa$ — обратный дебаевский радиус ионной атмосферы. В работе показано, что $1/\varepsilon\,(\delta F_e/\delta\nu) = \psi_0$, где ε — заряд электрона, ψ_0 — поверхностный потенциал полииона, который может быть определен независимо из электрофоретич. измерений, а также рассчитан теоретически. Проверка, произведенная на примере полиметакриловой к-ты, показала, что значения ψ_0, полученные тремя способами — теоретически, из потенциометрич. и из электрофоретич. измерений — совпадают с точностью до 3%, подтверждая, таким образом, правильность теории и возможность совместного применения потенциометрии и электрофореза для определения pK_0. Этим методом было найдено, что для полиаспарагиновой к-ты $pK_0 = 3{,}53$, для полилизина 10,44, для пектиновых к-т 3,40. Е. С.

25352. **Гели полиэлектролитов в растворах солей.** **Качальский, Михаэли** (Polyelectrolyte gels in salt solutions. Katchalsky A., Michaeli I.), J. Polymer Sci., 1955, **15**, № 79, 69—86 (англ.; рез. франц., нем.)

Изучена зависимость равновесного набухания полиметакриловой к-ты и распределения соли между полимером и р-рителем в водн. р-рах LiCl, NaCl и KCl от конц-ии соли и степени ионизации полимера. Показано, что во всем изученном интервале конц-ий (0,008—0,5 *M*) поведение системы не зависит от вида катиона; доннановское распределение без учета коэфф. активности непригодно для описания свойств сильно набухшего и сильно заряженного геля даже в качестве грубого приближения. В работе развита теория, удовлетворительно описывающая указанные равновесные свойства системы при любой степени ионизации полимера, вплоть до конц-ии соли 0,5 *M*. В основу теории положено предположение, что свойства системы определяются тремя факторами: сжимаемостью полимерной сетки, идеальным осмотич. распределением макромолекул и свободных ионов в р-ре и электростатич. взаимодействием между заряженными макромолекулами и свободными ионами. Принято также, что ван-дер-ваальсовым взаимодействием, а также электростатич. отталкиванием различных полимерных цепей можно пренебречь благодаря высокой степени набухания полимера. Е. С.

25353. **Механохимия и ионный обмен.** **Качальский, Цвик** (Mechanochemistry and ion exchange. Katchalsky A., Zwick M.), J. Polymer Sci., 1955, **16**, № 82, 221—234 (англ.; рез. франц., нем.)

Изучено набухание поперечно связанных гелей полиметакриловой к-ты, полностью или частично нейтра -

лизованной гидроокисями Na и Ba. При высокой степени нейтр-ции $\alpha > 0,8$ и при большом содержании бария (80—90%) существует область сжатия, отвечающая быстрому переходу из набухшего в ненабухшее состояние с изменением объема более чем в 20 раз. Несколько измененным методом Куна и Харгитея (Kuhn W., Hargitay B., Z. Electrochem., 1951, 55, 490) получен новый тип сжимающихся поликислотных волокон. Исследованы кривые зависимости удлинения от силы для этих волокон при различных степенях нейтр-ции и при разных ионных силах. Рассмотрена возможность использования пространственных изменений макромолекул, вызываемых ионным обменом, в механохим. двигателе. Описан необратимый рабочий цикл такого двигателя, где энергия смешения одно- и двухвалентных ионов на полиэлектролитном волокне частично переходит в механич. работу. Л. Д.

25354. Фракционирование растворов нескольких компонентов путем вспенивания. Дюбризе, Таке (Fractionnement par moussage des solutions complexes. Dubrisay René, Taquet Alain), Ann. falsific. et fraudes, 1953, 46, № 539—540, 426—432 (франц.)

Обзор. Библ. 22 назв. А. Л.

25355. Пропускание света устойчивыми пенами. Росс, Кутиллас (The transmission of light by stable foams. Ross Sydney, Cutillas M. J.), J. Phys. Chem., 1955, 59, № 9, 863—866 (англ.)

Исследовано пропускание света стабильными пенами в процессе их старения. Как известно, свежеприготовленная пена состоит из сферич. пузырьков, разделенных сравнительно толстыми пленками жидкости (пена 1-го типа). С течением времени пленки обедняются жидкостью, и пена постепенно изменяет структуру, превращаясь в систему многогранных пузырьков, разделенных тонкими плоскими пленками (пена 2-го типа). Попутно, за счет диффузии газа из маленьких пузырьков (где давление выше) в большие, происходит уменьшение уд. поверхности S пены. Пены приготовлены из препаратов «накконола NRSF», содержащих 1—5% поливинилового спирта, к которым в некоторых опытах добавлялись небольшие кол-ва трибутилфосфата и метилизобутилкарбинола в качестве противопенных агентов. Метод приготовления пен и измерения пропускания света описан ранее (РЖХим, 1955, 13738). Показано, что квадрат интенсивности I света, пропущенного пеной 1-го типа, линейно возрастает с временем. В пене 2-го типа вследствие упомянутого обмена газом между пузырьками I медленно возрастает, причем теперь линейной функцией t является уже $\lg(I_0/I - 1)$, где I_0 — интенсивность падающего света. Поскольку $(I_0/I - 1)$ пропорционально S, этот результат подтверждает литературные данные о логарифмич. характере уменьшения S с временем. Наличие двух типов зависимости I от t позволяет дифференцировать процессы обеднения пены жидкостью (при котором размеры пузырьков не изменяются) и диффузии газа, приводящей к уменьшению S. Добавка противопенных агентов ускоряет первый из этих процессов, не отражаясь на втором. С. Ф.

25356. Проникание низкополимерных соединений через мембраны. Сакурада, Накадзима, Такида (低重合多量體の膜透過. 櫻田一郎, 中島章夫, 瀧田博), 高分子化學. Кобунси кагаку, J. Chem. High. Polymers, 1953, 10, № 104, 522—529 (япон.)

Установлено, что коллодиевые мембраны (Мб), пригодные для осмотич. измерений в р-рах высокополимеров, вполне проницаемы для молекул полистирола со степенью полимеризации <166. Эффективные радиусы пор Мб, вычисленные по размеру проникающих молекул и из степени набухания Мб, согласуются между собой.

Chem. Abstrs, 1955, 49, 10012. T. Katsurai.

25357. Диффузия в порошках. Генслен (Difusion en solidos pulverulentos. Gaensslen H.), An. Real. Soc. española fís. y quím., 1955, B51, № 3, 243—246 (исп.)

Из второго закона Фика получено ур-ние диффузии газов вдоль цилиндрич. трубки длиной l: $\Delta m(t)/\Delta m_\infty = 1 - (2/\sqrt{\pi}) \Sigma (-1)^n [\lambda^{2n+1}/(2n+1)(2n+2)n!] = \varphi$, где $\Delta m(t)$ и Δm_∞ — приращение веса поглотителя газа соответственно в момент t и ∞, $\lambda = l/2\sqrt{Dt}$, D — коэфф. диффузии. Для быстрых расчетов построен график $[\lg(1-\varphi), \lg\lambda]$, прямолинейный при малых λ.

Chem. Abstrs, 1955, 49, 11359. R. Nelson Smith.

25358. Обмен жидкостью между порами в бумаге. Толленар (Exchange of liquid between paper pores. Tollenaar D.), Appl. Scient. Res., 1953, A3, № 37, 451 (англ.)

По мнению автора, явления, происходящие при капиллярном подъеме жидкостей в фильтровальной бумаге, нельзя количественно истолковать на основе модели бумаги, состоящей из одинаковых капилляров (К). В частности, в этой системе должен отсутствовать обмен жидкостью между К различной ширины, а в действительности такой обмен происходит. Тот факт, что содержание жидкости φ в 1 $см^2$ вертикальной бумажной полоски быстро падает с высотой h, объясняется тем, что жидкость быстро поднимается по широким К и одновременно отсасывается из них капиллярными силами в более узкие боковые К. Принимая для К бумаги гауссово распределение радиусов, автор вывел теоретич. зависимость между φ и h, удовлетворительно согласующуюся с эксперим. данными. Н. Ф.

25359. Обмен жидкостью между порами в бумаге. Вейдема, Толленар (Exchange of liquid between paper pores. Wiejdema J.), Appl. Scient. Res., 1954, A4, № 3, 225—228; Tollenaar D., там же, № 5-6, 457—458 (англ.)

Дискуссия (см. пред. реф.). Н. Ф.

25360. Физические основы процессов пропитывания в пористых системах. Швите, Жагар (Die physikalischen Grundlagen der Tränkungsvorgänge an porösen Systemen. Schwiete H. E., Žagar L.), Naturwissenschaften, 1955, 42, № 19, 533—534 (нем.)

Исходя из законов капиллярности и вязкого течения жидкости, авторы вывели ур-ние, описывающее процесс пропитывания пористого тела жидкостью $V_t = A[(1/2)\varepsilon^2 r]^{1/2} [\sigma \cos\varphi/\eta]^{1/2} t^{1/2}$ (1), где V_t — объем жидкости, впитавшийся за время t, A — площадь поперечного сечения тела, перпендикулярного к направлению пропитки, ε — пористость тела, r — средний размер пор, σ — поверхностное натяжение, η — вязкость жидкости, φ — краевой угол. Опыты по впитыванию ряда смесей воды с глицерином и воды с бутанолом в шамотный кирпич и по впитыванию шлака в магнезит подтверждают ур-ние (1). И. С.

25361. Седиментационная устойчивость суспензий. Миличевич (Moћ лебдења суспензија. Милићевић Бранимир Т.), Гласник хем. друштва, 1955, 20, № 4, 251—256 (серб.; рез. нем.)

Предложена теория седиментации суспензий, удовлетворительно согласующаяся с результатами опытов автора. Н. Ф.

25362. Радиоактивные аэрозоли и газы в атомной промышленности. Labeyrie (Les aérosols et gas radioactifs dans l'industrie atomique. Labeyrie J.), Onde électr., 1955, 35, № 343, 929—937 (франц.)

Описаны методы и приборы для определения конц-ий радиоактивных аэрозолей и газов, выделяющихся при добывании и переработке радиоактив. материалов. Н. Ф.

25363 Д. **О связи между различными свойствами пористых систем.** **Мейак** (Über Eigenschaftsbeziehungen poröser Systeme. Mejac Michaeil. Diss. Techn. Hochsch., Graz., 1955, Maschinenschr.), Oesterr. Bibliogr., 1955, № 11, 9 (нем.)

25364 Д. **Исследования в области физико-химии агар-агара. Шубцова И. Г.** Автореф. дис. канд. хим. н., Саратовск. ун-т, Саратов, 1955

См. также: Структурно-механич. св-ва 25867—25870, 25887, 26131, 26132. Оптич. св-ва 25864, 25865, 26128. Аэрозоли 26136—26139

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

25365. **Выделение спектрально чистого церия из природных смесей методом экстракции. Клинаев В. М., Сенявин М. М.** В сб.: Применение меченых атомов в аналитической химии, М., Изд-во АН СССР, 1955, 113—126

Изучены условия извлечения Ce из природных смесей редкоземельных элементов (РЗЭ), содержащих элементы цериевой и иттриевой подгрупп. Коэфф. распределения элементов и степень извлечения Ce определяли радиометрически с помощью радиоактивных изотопов. Показано, что из солянокислых р-ров РЗЭ диэтиловым эфиром практически не извлекаются, что позволяет легко отделить их от Fe. Четырехвалентный Ce избирательно и наиболее полно извлекается диэтиловым эфиром из конц. р-ров HNO_3 или из р-ров меньшей кислотности, насыщенных нитратами Li, Al, Mg, Ca и Cd. Коэфф. распределения Ce мало зависит от конц-ии Ce в водн. фазе. Высказано предположение, что Ce переходит в органич. фазу в виде $H_2[Ce(NO_3)_6]$, что согласуется с эксперим. данными. Рекомендовано применять описанную методику для препаративного выделения спектрально чистого Ce из природных смесей РЗЭ. М. С.

25366. **Основные направления исследований в химии германия. Гастингер** (Forschungsrichtungen in der Chemie des Germaniums. Gastinger Ekkehard), Fortschr. chem. Forsch., 1955, **3**, № 3, 603—656 (нем.)

Обзор. Хим. и физ. свойства Ge, геохимия Ge, получение и очистка, неорганич. и органич. соединения Ge, электрохимия и аналитич. химия Ge. Библ. 310 назв. А. Н.

25367. **Хлорирование траванкорского монацита. Часть II. Отделение тория от редких земель с помощью уротропина. Сарма, Гупта** (Chlorination of travancore monazite: Part II — Separation of thoria from rare earths with urotropine. Sarma B., Gupta J.), J. Scient. and Industr. Res., 1955, **(B — C)14**, № 2, B82—B84 (англ.)

Метод отделения Th от значительно больших кол-в редкоземельных элементов (РЗЭ) основан на фракционированном осаждении $Th(OH)_4$ из р-ра с pH 4, забуференного смесью равных объемов 0,1 *M* уротропина с 0,1 н. HCl. В этих условиях РЗЭ (и Ce^{3+}) почти колич. остаются в р-ре, а захватываемый гидроокисью тория уран легко удаляют действием на осадок горячим р-ром $(NH_4)_2CO_3$ или переосаждением Th из кислых р-ров с помощью $H_2C_2O_4$. Для получения чистой $Th(OH)_4$ из полностью хлорированного монацита (Часть I, РЖХим, 1956, 12613) последний обрабатывают на холоду 0,1 н. HCl. К аликвотным пробам, содержащим 0,0346—3,46 *г* $Th(OH)_4$, добавляют несколько капель 3%-ной H_2O_2, выпаривают досуха, растворяют остатки в воде и снова выпаривают. Полученные остатки растворяют в 50—400 *мл* буферной смеси с pH 4, нагревают р-ры на водяной бане 1—2 часа, выделившийся осадок отфильтровывают, тщательно промывают буферной смесью, растворяют в HCl и выпаривают р-р досуха на водяной бане. Остаток снова растворяют в уротропинсодержащей буферной смеси и повторяют гидролитич. осаждение $Th(OH)_4$. Полученный осадок свободен от примесей РЗЭ, но содержит некоторое кол-во U, который удаляют одним из двух вышеописанных способов. Присутствие Ca и Mg в исходной анализируемой пробе не затрудняет получения чистых препаратов $Th(OH)_4$. С помощью описанного метода произведено колич. отделение 0,1672 *мг* ThO_2 от 2,788 *г* $(Pr, Nd)_2O_3$. Кроме того, метод применен для выделения Th из синтетич. смесей с преобладающим количеством РЗЭ. Н. П.

25368. **О структуре и свойствах полуметаллов. VIII. Каталитическое получение черного фосфора. Кребс, Вейц, Вормс** (Über die Struktur und Eigenschaften der Halbmetalle. VIII. Die katalytische Darstellung des schwarzen Phosphors. Krebs H., Weitz H., Worms K. H.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1955, **280**, № 1—3, 119—133 (нем.)

В результате длительного нагревания в присутствии металлич. Hg как катализатора, белый фосфор (I) при обычном давлении переходит в черный фосфор (II). В отличие от ртути Cd, Tl, Sn, Pb, Bi, сплав Вуда, сплав Розе и щел. металлы не оказывают каталитич. влияния на превращение I в II. Оптимальная область перехода I в II лежит в узком интервале т-р 360—380°. При 350° процесс идет с малой скоростью и неколичественно, а при 405 и 420° образуется только красный фосфор (III). В отсутствие Hg образуется только III. Для получения II к 50 *г* I в ампуле, наполненной покрытой медью проволокой, добавляют 50 *г* Hg и 0,5 *г* II, предварительно измельченного в атмосфере N_2. Ампулу заплавляют, слабо нагревают до плавления I и содержимое перемешивают. Затем ампулу нагревают до 220° и в течение 2 дней доводят т-ру до 370°. После 8 дней нагревания с колич. выходом образуется II, на поверхности которого иногда конденсируется небольшое кол-во I, а иногда, кроме I, и следы красного в-ва, повидимому смешанных полимеризатов P. Препараты II всегда содержат примеси Hg. Частичная очистка II от Hg осуществляется нагреванием порошкообразной пробы с кусочком Pb или Au в эвакуированной стеклянной ампуле до ~450°. Однако и очищ. препараты содержат не менее 0,4—0,5 ат.% Hg. Измельченный в высоком вакууме II за 2 дня хранения в атмосфере сухого O_2 при давл. ~500 *мм* рт. ст. поглощает ~0,04 ат.% O_2. Во влажном воздухе II поглощает O_2 и воду, покрываясь слоем вязкой жидкости. В HNO_3 (уд. в. 1,4) II воспламеняется со взрывом. При 150° начинается окисление II конц. H_2SO_4; р-ция сопровождается выделением SO_2. 3%- и 6%-ная H_2O_2 при нагревании несколько быстрее реагирует с II, чем с III. Пары Br_2 и р-р брома в бензоле более энергично действуют на продажный III, чем на II. Плотность II

составляет 2,7—3,0. Полученный описанным способом **II** имеет почти такую же электропроводность, как и полученный ранее нагреванием **I** при давл. 12 000 *атм.* (Bvidgman P. W., Phys. Rev., 1914, **3**, 187; J. Amer. Chem. Soc., 1914, **36**, 1344; 1916, **38**, 609); рентгенограммы обоих препаратов идентичны. Нагревание **II** при 560° в течение 8 час. ведет к его превращению в **III**. Основываясь на кристаллич. структуре **II** (Hultgren R. и др., J. Chem. Phys., 1935, **3**, 351), авторы рассматривают **II**, в соответствии с предложенной ранее (РЖХим, 1954, 32007) теорией, как систему делокализованных связей и объясняют трудность термич. получения **II** в отсутствие катализатора тем, что высокая энергия активации затрудняет образование этой системы связей в решетке **II**. Металлич. Hg устраняет или уменьшает этот энергетич. барьер. Преимущество Hg как катализатора р-ции образования **II** состоит, по мнению авторов, в том, что она не образует устойчивых фосфидов и не покрывается плотными окисными (или иными) пленками. Часть VII, см. РЖХим, 1956, 21894. Н. П.

25369. О новом, активном комплексе серы (предварительное сообщение). Кирхгоф (Über einen neuen, aktiven Schwefe-Komplex. (Vorläufige Mitteilung) Kirchhof F.), Chemiker-Ztg, 1955, **79**, № 13, 434—435 (нем.)

Сера, независимо от ее модификации, растворяется в нагретом формамиде (**I**), образуя синий р-р. При медленном охлаждении р-ра, полученного кратковременным нагреванием S и **I** до 140°, выкристаллизовывается S, и при 115° р-р обесцвечивается. При нагревании S и **I** интенсивность окраски резко возрастает при т-ре ~158°; одновременно на поверхности S выделяются пузырьки газообразных продуктов р-ции S с **I**; при этом р-р светлеет и становится сине-зеленым. В нагревавшемся до 160° р-ре доказано наличие изороданид-ионов и отсутствие полисульфидов. Кратковременное нагревание с **I** до 120—160° может быть использовано как цветная р-ция для открытия свободной S в фактисе, продуктах горячей вулканизации и т. п. Автор приписывает окраску р-ра или образованию комплексов S_x, аналогичных вызывающим окраску ультрамарина, или образованию комплексов „тиоозона" (S_3) с **I**. Сера, нагревавшаяся с **I** до 160°, может быть переохлаждена до 60°. И. Р.

25370. Фтор и его соединения. Кнунянц И. Л., Фокин А. В., Природа, 1955, № 8, 3—19

25371. Фтор. Эмелеус (Fluorine. Emeléus H. J.), J. Roy. Inst. Chem., 1955, **79**, Aug., 424—426 (англ.)

25372. Получение чистого, сухого иода. Вашингтон, Налдретт (Preparation of pure, dry iodine. Washington R. A., Naldrett S. N.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 16, 4232 (англ.)

Для получения чистого, сухого иода к 0,5 *M* р-ру NaJ, освобожденному от ионов SO_3^{2-} осаждением в виде $BaSO_3$ и удалением осадка центрифугированием, добавляют 10%-ный избыток р-ра $PdCl_2 \cdot 2H_2O$ (10 *г/л*, 1 н. HCl), смесь нагревают на водяной бане 15 мин., отстаивают 1 час, центрифугируют и промывают осадок не содержащей Cl^- водой, 95%-ным спиртом и сухим эфиром. Центрифужную трубку с осадком высушивают при 110° и припаивают к вакуумной системе. PdJ_2 нагревают при 10^{-6} *мм* рт. ст. до 250°, а затем повышают т-ру до 350°, и выделяющийся иод собирают в трубке, охлаждаемой жидким воздухом. С несколько большей скоростью иод можно выделить нагреванием PdJ_2 до 350° в токе H_2. Полученные описанным методом образцы иода (~10 *мг*) содержали ~10^{-6} *г* воды. Содержание воды определялось путем добавления к исходному р-ру T_2O и измерения активности полученного продукта. Н. П.

25373. Еще раз к работе о чистом железе. Шпачек (Nochmals zur Arbeit über reines Eisen. Špaček Ladislav), Чехосл. физ. ж., 1955, 5, № 3, 431—433 (нем.)

См. РЖХим, 1956, 6585.

25374. Ответ на заметку Л. Шпачека. Беднарж, Брож, Смироус, Троусил (Antwort auf den Diskussionsbeitrag von L. Špaček. Bednář Jan, Brož Jaromír, Šmirous Karel, Trousil Zdeněk), Чехосл. физ. ж., 1955, 5, № 3, 433—434 (нем.)

См. РЖХим, 1956, 6586.

25375. Тетраиодид циркония: его значение и новый метод синтеза. Рамамуртхи (Zirconium tetraiodide: its significance and a new mode of synthesis. Ramamurthy S.), J. Scient. and Industr. Res., 1955, **(B—C) 14**, № 8, B414—B415 (англ.)

Из известных термодинамич. данных вычислено, что р-ция $3ZrO_2 + 4AlJ_3 = 2Al_2O_3 + 3ZrJ_4$ осуществима, так как $\Delta F^\circ = -66{,}9$ *ккал* при 500°K. Однако процесс затрудняется образованием твердых р-ров низших окислов Zr: $aZrO_2 + 2Al = Zr_{(a-1)}O_{(2a-3)} + Al_2O_3 + Zr$, в результате которого из *a* молей ZrO_2 иодированию доступен только 1 моль. Значения *a* экспериментально найдены (в статье не приведены) для т-ры кипения AlJ_3 (422° C). Вместо AlJ_3 можно применить $KJ \cdot AlJ_3$. И. Р.

25376. О соединениях, содержащих азот и серу. I. О превращении амидосульфоновой кислоты при плавлении и о новом методе получения сульфамида. Кубик, Ванек (O sloučeninách dusíkosírových. I. O přeměně kyseliny amidosulfonové tavením a nový způsob přípravy sulfamidu. Kubík Jan, Waněk Walter), Chem. listy, 1955, **49**, № 8, 1193—1197 (чеш.)

Исследовано термич. превращение амидосульфоновой к-ты (**I**) при 210—220°. Установлено, что при плавлении **I** образуется смесь, гидролизом которой можно выделить сульфамид. На основании аналитич. данных авторы заключают, что при плавлении **I** образуются циклич. пентасульфимид $(NHSO_2)_5$ (**II**) или пентасульфимидосульфоновая к-та $HO(SO_2NH)_5SO_2OH$ (**III**). Р-ция, протекающая при плавлении **I**, выражается ур-нием: $10\ HSO_3NH_2 \rightarrow (NHSO_2)_5 + 5\ NH_4HSO_4$. Гидролиз **II** протекает по схеме: $(NHSO_2)_5 + 2H_2O \rightarrow (NH_2SO_2)_2NH + HO(SO_2NH)_2SO_2OH$, а гидролиз **III**— предположительно по схеме: $HO(SO_2NH)_5SO_2OH + 2H_2O \rightarrow 2(HSO_3)_2NH + (NH_2SO_2)_2NH$. При кипячении водн. р-ра расплава **I** протекает дальнейший гидролиз: $2(HSO_3)_2NH + 2H_2O \rightarrow 2HSO_3NH_2 + 2H_2SO_4$ и $(NH_2SO_2)_2NH + H_2O \rightarrow HSO_3NH_2 + (NH_2)_2SO_2$. Авторы считают, что описанный метод получения HSO_3NH_2 может быть применен в промышленном масштабе. Vlastimil Růžička.

25377. Получение и некоторые физические свойства четырехфтористой серы. Браун, Робинсон (Preparation and some physicial properties of sulphur tetrafluoride. Brown P., Robinson P. L.), J. Chem. Soc., 1955, Sept., 3147—3151 (англ.)

SF_4, существование которой неоднократно оспаривалось, получена с выходом 40% действием медленного тока разб. азотом F_2 ($N_2 : F_2 = 3$) на охлаждаемый снаружи до —75° тонкий слой серы, предварительно нанесенный сублимацией на внутреннюю поверхность стеклянных колб. SF_4 отделена от других фторидов (S_2F_{10}, SF_6, SOF_2) фракционированием. Определены: плотность при 170—200° K (2,5471—0,00314 *T*), поверхностное натяжение при 190—230° K (61,36—0,1783 *T* *дн/см*), т. пл. (—121±0,5°), давление насыщ. пара при 160—224° K ($\lg P_{мм} = 8{,}8126 - 1381/T$). Вычислены: т-ра кипения (—40,4°), ΔH испарения (6,32 *ккал/моль*) и крит. т-ра (~70—74° C). И. Р.

25378. Получение и некоторые свойства хлората двухвалентного марганца. Браун, Вудс (Preparation and some properties of manganese (II) chlorate. Brown F. E., Woods J. D.), Proc. Iowa Acad. Sci., 1953 (1954), **60**, 285—289 (англ.)

Для получения $Mn(ClO_3)_2$ смесь эквивалентных кол-в $MnSO_4$ и $Ba(ClO_3)_2$ обрабатывалась водой; образовавшийся $BaSO_4$ удалялся центрифугированием (без последующего промывания водой во избежание разбавления р-ра), а вода из р-ра удалялась упариванием в вакууме при последовательном охлаждении льдом с солью, ацетоном с сухим льдом и жидким азотом. Удаление воды проводилось 7 суток. Остаток при —10° принял вид густой очень вязкой жидкости, а при —80° представлял собой твердую массу яркорозового цвета. Анализ полученного продукта производился путем термич. разложения. На основании аналитич. данных (плохо воспроизводившихся в двух проведенных опытах) и по аналогии с другими соединениями Mn(2+), авторы приписывают твердому продукту ф-лу $Mn(ClO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (**I**). Т-ра плавления **I** от —18 до —15°. Очень медленное разложение заметно при —13°; при —5° разложение еще медленное, а при +6° скорость разложения значительна. Нагревание **I** до 20° вызывает взрыв, сопровождающийся резким звуком. Авторы считают, что термич. разложение **I** протекает по схеме: $Mn(ClO_3)_2 \cdot 6H_2O \rightarrow MnO_2 + 2ClO_2 + 6H_2O$. И. З.

25379. Гидроксофтоибериллаты. Часть I. Часть II. Гидроксофтороберилляты Ca, Ba, Sr, Pb, Ce, La и Hg. Митра (Hydroxyfluoberyllates. Part I. Part II. Hydroxyfluoberyllates of Ca, Ba, Sr, Pb, Ce, La and Hg. Mitra G. rihapat), J. Indian Chem. Soc., 1955, **32**, № 4, 241—248 (англ.)

Часть I. Соединения M_2BeF_3OH, где M = Li (**I**), Na (**II**), K (**III**), Rb (**IV**), NH_4 (**V**), получают одним из следующих методов. 1. Нагреванием на водяной бане смеси M_2CO_3 или р-ра MOH и небольшого избытка свежеосажденного $Be(OH)_2$ с 20%-ной HF до почти полного растворения $Be(OH)_2$. **II** и **III** выпадают в осадок в процессе получения; для выделения остальных M_2BeF_3OH необходимо упаривание в вакууме; **V** кристаллизуется в атмосфере NH_3. 2. Нагреванием в Pt-чашке смеси эквимолярных кол-в $Be(OH)_2$, MF и MHF_2 с несколькими каплями HF. 3. Взаимодействием р-ра MNO_3 с умеренно разб. р-ром $CuBeF_3OH$. **I—V** сначала промывают водой и 60%-ным спиртом и сушат в вакууме. **I—IV** более растворимы, чем соответствующие фторобериллаты. Большинство M_2BeF_3OH расплывается на воздухе. **I** легко гидролизуется в р-ре с выделением смеси LiF и LiOH. **I—IV** выдерживают нагревание до высоких т-р; **V**, устойчивый в обычных условиях, разлагается с образованием NH_4BeF_3 уже при небольшом повышении т-ры. При нагревании водн. р-ра **V** выделяется NH_3. Кривая термометрич. титрования р-ра K_2BeF_4 р-ром NaOH имеет два излома, из которых первый соответствует образованию **III**, а второй — полному осаждению $Be(OH)_2$. Рентгенографически установлен изоморфизм **I—V** с соответствующими фторобериллатами и сульфатами. Сопоставляя устойчивость ионов BeF_3OH^- и BeF_4^{2-}, автор приходит к выводу, что первый более устойчив, так как поляризуемость O больше, чем поляризуемость F.

Часть II. Получены $M'BeF_3OH$, где M′ = Ca (**VI**), Sr (**VII**), Ba (**VIII**), Pb (**IX**), а также $Ce_2(BeF_3OH)_3 \cdot 8H_2O$ (**X**), $La_2(BeF_3OH)_3 \cdot 9H_2O$ (**XI**), $HgBeF_3OH\text{-}Hg_2O \cdot H_2O$ (**XII**). Фторобериллаты La, Ce и Hg выделены не были; автор считает, что это подтверждает высказанную им в части 1 точку зрения о большей устойчивости иона BeF_3OH^{2-} по сравнению с BeF_4^{2-}. При взаимодействии конц. водн. р-ра $(NH_4)_2BeF_3OH$ и р-ров соответствующих хлоридов (в случаях **VI** и **VIII**) или нитратов (**VII**, **IX** и **XII**) при охлаждении смесью соли со льдом выпадают белые тонкие кристаллич. осадки соответствующих гидроксофторобериллатов. Получение **VI** и **XII** ведется в присутствии нескольких капель амилового спирта, подавляющего вторичную диссоциацию. **VI** отфильтровывается и высушивается в вакуум-эксикаторе. **VII** выделяется в виде липкой массы, которая при интенсивном перемешивании образует белый кристаллич. порошок. Осадок отфильтровывается, промывается H_2O и высушивается при 80°. Отфильтрованные осадки **VIII**, **IX** и **XII** после промывания водой и спиртом сушатся в эксикаторе. Для получения **X** и **XI** насыщ. р-ры $Ce(NO_3)_3$ (или $La(NO_3)_3$) смешивают с насыщ. р-ром $(NH_4)_2BeF_3OH$. Выделяющаяся легкая муть отфильтровывается. Из р-ра при упаривании на водяной бане выделяются блестящие белые кристаллы **X** (или **XI**). Кристаллы отфильтровываются, промываются водой и 60%-ным спиртом и высушиваются на воздухе. **VIII** очень мало растворим в воде, но все же больше, чем $BaBeF_4$ и $BaSO_4$. Рентгенографически установлен изоморфизм **VIII** и $BaSO_4$. Н. К.

25380. Химия борсульфола $[BHS]_3$ и его производных. Виберг, Штурм (Die Chemie des Borsulfols $[BHS]_3$ und seiner Derivate. Wiberg Egon, Sturm Winfried), Angew. Chemie, 1955, **67**, № 17—18, 483—493 (нем.; рез. англ., франц.)

Обзор. Библ. 15 назв. (См. РЖХим, 1954, 42825; 1955, 3600; 3601; 39936). М. П.

25381. О растворах хлорамина в жидком аммиаке. Яндер (Über Lösungen von Chloramin in flüssigem Ammoniak. Jander Jochen), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1955, **280**, № 5-6, 264—275 (нем.)

При быстром пропускании разб. азотом хлора ($N_2 : Cl_2 = 8—10$) через энергично перемешиваемый жидкий NH_3 при —78° образуется NH_2Cl с выходом до 50—60% от соответствующего ур-нию $Cl_2 + 2NH_3 \rightarrow ClNH_2 + NH_4Cl$. В образовавшемся р-ре NH_2Cl разлагается в течение 12—15 час. при —75 до —80° не более чем на 10—20%; при повышении т-ры разложение резко ускоряется, но образования N_2H_4 не происходит. Р-р NH_2Cl в жидком NH_3 в отсутствие NH_4^+ обладает приблизительно такой же устойчивостью, но при разложении NH_2Cl выход N_2H_4 увеличивается. В присутствии KNH_2 в р-ре происходит мгновенная р-ция $NH_2Cl + KNH_2 \rightarrow KCl + N_2H_4$, но выход N_2H_4 все же не достигает 100%. По мнению автора, NH_2Cl в р-ре NH_3 является к-той и диссоциирует по ур-нию $H_2NCl + NH_3 \rightarrow NH_4^+ + HNCl^-$; неустойчивый $HNCl^-$ распадается по ур-нию $HNCl^- \rightarrow Cl^- + NH$, а NH вступает в ряд вторичных р-ций. Сопоставлены р-ции Cl_2 с H_2O и NH_3 и обсуждена роль большой основности последнего. И. Р.

25382. К химии соединений хлора с азотом и хлора с кислородом. Яндер (Zum Verständnis der Chemie der Chlor-Stickstoff- und Chlor-Sauerstoff-Verbindungen. Jander Jochen), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1955, **280**, № 5-6, 276—283 (нем.)

Исходя из электроотрицательностей N, O и Cl и изменения их при образовании отрицательных ионов и присоединении водорода, автор, следуя методу Паулинга, оценивает положение центра тяжести зарядов в различных соединениях хлора с N или с O, определяющее, по его мнению, способность Cl к образованию положительных или отрицательных ионов. Выводы применены для объяснения ряда р-ций Cl_2O, ClOH, ClO^-, NCl_3, $NHCl_2$ и NH_2Cl и ионов NCl_2^-, NCl^{2-} и $NHCl^-$. И. Р.

25383. Синтез и свойства ниобиевых бронз. Крылов Е. И., Шарнин А. А., Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 9, 1680—1685

Нагреванием смесей рассчитанных кол-в NbO_2 с карбонатами щел. или окислами щел.-зем. металлов в вакууме при 950—1350° синтезированы соединения,

составы которых приближенно выражаются ф-лами Li_2NbO_3 (I), $Na_4Nb_3O_8$ (II), $K_2Nb_2O_5$ (III), $CaNbO_3$ (IV), $SrNbO_3$ (V) и $BaNbO_3$ (VI). Плотности I—VI при 20° равны соответственно 4,30; 4,85; 3,56; 4,47; 5,11 и 5,20. IV и V кристаллизуются в решетке типа перовскита; структура I—III и VI не установлена. Магнитные моменты NbO_2 и I—VI (в μ_B) при 17 и —195° (в скобках) равны соответственно 0,26(0,15), 0,20(0,14), 0,46(0,27), 0,54(0,25), 0,40(0,19), 0,37(0,20), 0,34(0,14), что авторы объясняют сильной связью орбитальных и спиновых моментов. Уд. сопротивление IV при 18° и давл. 3,45—5,17 *т/см²* равно $0{,}35\cdot10^{-3}$ *ом см*. Синтезированные в-ва, сходные с вольфрамовыми бронзами по блеску, электронной проводимости, составу и хим. инертности, названы ниобиевыми бронзами. И. Р.

25384. О родане и его соединениях. **Зель, Мюллер** (Zur Kenntnis des Rhodans und seiner Verbindungen. Seel Fritz, Müller Erich), Chem. Ber., 1955, 88, № 11, 1747—1755 (нем.)

Чистый диродан (I) получен действием 6,4 *г* Br_2 на взвесь 15 *г* осажденного в темноте и тщательно высушенного AgCNS в 100 *мл* жидкого SO_2; из фильтрата при —50° отогнана SO_2. Выход бесцветного I 4—5 *г*; при нагревании I превращается в оранжево-красный полиродан. Введением теор. кол-ва KCNS в р-р I в SO_2 и испарением SO_2 выделен чистый $K[CNS]_3$— яркожелтое в-во, сходное по окислительным свойствам с I, но отличающееся от него нерастворимостью в эфире. Действием 1 моля брома на взвесь 1 моля AgCNS в SO_2 при —50° получено темнокрасное вязкое масло BrCNS, кристаллизующееся при —80°, летучее в высоком вакууме при —50° и превращающееся при комнатной т-ре в полиродан и бром. Р-р I в SO_2 медленно поглощает BF_3, выделяя бесцветный кристаллич. осадок $(SCN\cdot BF_3)_2$, разлагающийся с выделением полиродана уже при —40°. Действием BCl_3 на р-р I в SO_2 при —75° выделена смесь полиродана и $(SCN\cdot BCl_3)_2$. Комплексы $(SCN\cdot BF_3)_2$ и $(SCN\cdot BCl_3)_2$ образуются и при разложении продуктов присоединения BF_3 или BCl_3 к нитрозилроданиду: $2ON\cdot SCN\cdot BX_3 \rightarrow 2NO + (SCN\cdot BX_3)_2$, но разлагаются при низких т-рах. Хотя $K[SCN\cdot BF_3]$ весьма устойчив, I не упрочняется комплексообразованием, возможно вследствие того, что BF_3 и BCl_3 катализируют полимеризацию I. При попытках получения солей роданокислородных к-т из KCN и SO_2 установлено, что при действии SO_2 на р-р KCN в HCN при 0° осаждается $K_2S_2O_5$. При длительном хранении смеси KCN и жидкого SO_2 в запаянной трубке при комнатной т-ре образуется смесь сульфата, дисульфита, тритионата, роданида и парациана. При —25° из KCN и SO_2 образуется бесцветный $K[NCSO_2]$ (II). При комнатной т-ре II превращается в указанную выше смесь; сильно охлажденный р-р щелочи в метаноле разлагает II на цианид и сульфит. При р-ции KCN с растворенным в SO_2 или газообразным SO_3 вместо $K[NCSO_3]$ образуются сульфат и парациан. При гидролизе I в щел. р-ре образуется сложная смесь цианида, роданида, сульфата, сульфида, тиосульфата, политионатов, карбоната и NH_3; авторы полагают, что промежуточно образуется быстро гидролизующийся $NCSO^-$, ведущий себя как производное $S(OH)_2$, а не подобно гипогалогенитам. И. Р.

25385. Галогениды полония. Часть I. Хлориды полония. **Багналл, Д'Ай, Фриман** (The polonium halides. Part I. Polonium chlorides. Bagnall K. W., D'Eye R. W. M., Freeman J. H.), J. Chem. Soc., 1955, July, 2320—2326 (англ.)

Описано получение миллиграммовых кол-в хлоридов полония. $PoCl_4$ (I) получен растворением осажденного электролитически на Au-фольге металлич. Po в HCl, медленным выпариванием досуха, нагреванием металла в токе сухого Cl_2 и в токе сухого HCl-газа или парах $SOCl_2$ или с PCl_5. I представляет собой яркожелтое твердое в-во, сильно гигроскопичное и гидролизующееся во влажном воздухе с образованием белого в-ва неопределенного состава. Т-ра плавления I в атмосфере Cl_2 в запаянной трубке ~300°. I растворяется в HCl и в $SOCl_2$, в воде слегка гидролизуется, умеренно растворим в C_2H_5OH, ацетоне и других кетонах. В 0,1 н. HNO_3 I образует белый нерастворимый осадок, с р-ром CsCl в C_2H_5OH дает зелено-желтый осадок Cs_2PoCl_6, при добавлении р-ров NaOH или NH_4OH к солянокислому р-ру I образуется бледнокоричневый осадок, при кипячении переходящий в кристаллич. I быстро восстанавливается в р-ре HCl до Po^{2+} действием N_2H_4 и и SO_2 на холоду и As_2O_5 при нагревании. NH_2OH и $H_2C_2O_4$ подобного действия не оказывают. При нагревании на воздухе или в токе O_2 при 300° I превращается в PoO_2. $PoCl_2$ (II) получается при осторожном термич. разложении I при 200° в вакууме, при взаимодействии SO_2 со слегка влажным I на холоду, при нагревании I в струе CO или H_2S при 150°. II — темнокрасное в-во, возгоняется с некоторым разложением при ~200°. Растворяется в разб. HCl, образуя розовый р-р, в котором Po^{2+} быстро окисляется до Po^{4+}; при действии на этот р-р H_2O_2 или хлорной воды окисление происходит мгновенно. При добавлении к розовому р-ру р-ра KOH образуется темнокоричневый осадок, с 0,1 н. HNO_3 сначала образуется темнокрасный р-р, затем белый хлопьевидный осадок. II имеет ромбич. элементарную ячейку, *a* 3,66±0,01, *b* 4.34±0,01, *c* 4,49±0,01, $\rho_{рент}$ = 6,50. Желтый $(NH_4)_2PoCl_6$, полученный нагреванием I с NH_3 при 100°, имеет куб. решетку, *a* 10,33±0,01 A, $\rho_{рент}$ = 2,76. Коричневато-черному в-ву, полученному при нагревании I или II в токе NH_3 при 200°, приписана ф-ла $PoCl_2\cdot 2NH_3$. Р. П.

25386. Соединения рения (4+). Синтез и свойства. **Ралфс, Мейер** (Rhenium (IV) compounds: Synthesis and properties. Rulfs Charles L., Meyer Robert J.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 17, 4505—4507 (англ.)

Для получения K_2ReCl_6 (I) 3 *г* $KReO_4$ и 0,77 *г* KCl растворяли в 100 *мл* HCl, добавляли 20 *мл* 50%-ной H_3PO_2 и нагревали почти до кипения до образования светлозеленого р-ра, периодически прибавляя HCl; горячий р-р фильтровали, выпаривали до объема 20 *мл* и охлаждали во льду; осадок отсасывали, дважды промывали спиртом и эфиром и сушили при 110°. Аналогично получали K_2ReBr_6 (II), но для указанного кол-ва исходных в-в брали 5 *мл* H_3PO_2, так как избыток ее приводил к выделению черного осадка. После одной перекристаллизации соли содержали 99,5% I или, соответственно, II. При попытках аналогичного получения фторокомплекса образовывался черный осадок. При получении K_2ReJ_6 (III) восстановителем служила HJ. Измерены спектры поглощения I, II и III в области 281,5—755 *мμ*. При 25° растворимость I в 0,001—0,1 н. HCl, II в 3,0 н. HBr и Ag_2ReCl_6 в 0,01 н. H_2SO_4 равна 83,3; 107 и 0,188 *г/л*. Гидролиз $ReCl_6^{2-}$ протекает медленно. Кривые потенциометрич. и кондуктометрич. титрования $ReCl_6^{2-}$ щелочью указывают на промежуточное образование $[Re(OH)_3(H_2O)_3]^+$, разлагаемого избытком щелочи до ReO_2. И. Р.

25387. Твердые гидраты газов. III. Смешанные гидраты. **Штаккельберг, Мейнхольд** (Feste Gashydrate. III Mischhydrate. Stackelberg M. v., Meinhold W.), Z. Elektrochem., 1954, 58, № 1, 40—45 (нем.)

Благодаря наличию в остове гидратов газов, построенном из молекул воды, структурных пустот разных размеров появляются различные возможности для образования твердых р-ров. Встряхиванием соответствую-

щей жидкости с ледяной водой в присутствии воздуха или другого газа получены смешанные «гидраты жидкостей» с внедрением в них (в пустоты малых размеров) небольших газовых молекул. Так, в случае $CHCl_3$ гидрат имеет ф-лу: $8CHCl_3 \cdot 0,35(O_2, N_2) \cdot 136H_2O$. Кол-во внедренного газа возрастает с давлением. Жидкости, не образующие гидратов, способны в некоторых случаях образовывать их в присутствии «вспомогательного газа», так, CCl_4 не образует гидрата, но при давлении воздуха >2 *атм* дает гидрат. Внедрение небольших газовых молекул в свободные пустоты малых размеров, имеющиеся в структуре гидратов больших молекул, может значительно стабилизировать эти гидраты. Стабилизирующее действие «вспомогательных газов» больше зависит от их природы, чем от давления. Инконгруэнтная точка плавления «смешанных гидратов» повышается; при этом появляется возможность перегревать кристаллы, поверхностно стабилизированные небольшими молекулами, на 10—15° выше точки плавления, соответствующей составу внутри гидрата. Часть II, РЖХим, 1955, 18199. И. Л.

25388. Твердые гидраты газов. IV. Двойные гидраты. Штаккельберг, Фрюбусс (Feste Gashydrate. IV. Doppelhydrate. Stackelberg M. v., Frühbuss H.), Z. Elektrochem., 1954, **58**, № 2, 99—104 (нем.)

Отличие «двойных гидратов» (ДГ), образуемых рядом в-в и H_2S (или H_2Se) и имеющих общую ф-лу $M \cdot 2H_2S \cdot 17H_2O$ (РЖХим, 1955, 18199), от смешанных гидратов состоит в том, что ДГ представляют собой моновариантные системы (при данной т-ре давление пара постоянно в процессе откачивания H_2S до полного разложения ДГ), тогда как давление пара смешанных гидратов зависит от содержания газообразного компонента. На этом основании авторы считают, что ДГ являются хим. соединениями. Для образования ДГ с H_2S или H_2Se в-во M должно иметь т. кип. $<110°$ и диаметр молекул 5,3—7,0 A. Получены ДГ с M = $= CCl_4$, $CHCl_3$, CH_2Cl_2, C_3H_8, C_6H_6, $(CH_3)_2S$ и др. В-ва, смешивающиеся с водой (спирты, альдегиды, амины), не образуют ДГ. Для точного установления состава проведен анализ и колич. синтез ДГ CCl_4 с H_2S. Найдены отношения H_2S: $CCl_4 = 2,20$ и H_2O : $H_2S = 8,7$. Плотность ДГ CCl_4 и $CHCl_3$ с H_2S равны соответственно $1,272 \pm 0,01$ и $1,216 \pm 0,01$. Сравнением пикнометрич. плотности с рентгеновской показано, что в кристаллах ДГ молекулы CCl_4 (или $CHCl_3$) лишь на 90% заполняют пустоты решетки. Давление пара ДГ CCl_4, $CHCl_3$ и CH_2Cl_2 с H_2S, а также простого гидрата $H_2S \cdot 5^3/_4H_2O$ (РЖХим, 1955, 18199) измерено в интервале 0—17°. Кривые зависимости $\lg p$ от $1/T$ подчинялись ур-нию Клаузиуса — Клапейрона. На основании правила фаз показано, что выше некоторой т-ры T' одновременно существуют 3 фазы: ДГ, H_2O, M и газовая фаза, а ниже T' фаза M исчезает. Для ДГ CCl_4 $T' = 7°$. Определены т-ра и давление, соответствующие крит. точке разложения ДГ, т. е. точке, в которой кривая давления пара ДГ пересекает кривую давления пара жидкой H_2S, насыщ. H_2O и M. Для ДГ CCl_4 найдено $33 \pm 1°$ и 13 ± 2 *атм*. В. Р.

25389. Твердые гидраты газов. V. Энергии связей. Штаккельберг (Feste Gashydrate. V. Die Bindungsenergien. Stackelberg M. v.), Z. Elektrochem., 1954, 58, № 2, 104—109 (нем.)

Вычислены термодинамич. величины, характеризующие устойчивость простых и двойных гидратов газов. Автор полагает, что в простых гидратах молекулы M внедрены в пустоты остова из молекул воды и связаны с последними только ван-дер-ваальсовыми силами. Энтропия образования гидрата принимается равной энтропии перехода 1 моля газа в твердое состояние. Отсюда получена ф-ла $\lg p_{\text{атм}} = 4,8 - 0,32 \sqrt{T_s}$ (при 0°) (1), где p — парц. давление M над гидратом, T_s — т-ра кипения M. Сравнение измеренных и вычисленных по формуле (1) значений p показало, что отношение их близко к 1 для ряда гидратов (CH_4, SO_2, C_2H_5Cl, Kr, PH_3 и др.), размеры молекул M которых близко соответствуют размерам пустот. Устойчивость гидрата определяется отношением p к давлению пара чистого M (p_1). $\lg p$ линейно зависит от $\sqrt{T_s}$, а $\lg p_1$—от T_s, поэтому с ростом T_s p_1 падает быстрее, чем p. При $+60°$ $p = p_1$; выше этой т-ры $p_1 < p$ и образуется не гидрат, а жидкая фаза M. Опыт подтверждает, что в-ва с т. кип. $> 60°$ (J_2, CCl_4, $C_2H_4Cl_2$, $CH_3 \cdot CCl_3$ и др.) не образуют гидратов, хотя размеры их молекул подходят для гидратообразования. Показано, что ΔH и ΔS образования гидрата по ур-нию M (газ) + $+ n\,H_2O$ (жидк.) $= M \cdot n\,H_2O$ составляются из ΔH и ΔS плавления и испарения M и плавления H_2O. Следовательно, ΔH и ΔS р-ции M (тв.) $+ n\,H_2O$ (тв.) $= M \cdot nH_2O$ практически равны нулю, что указывает на отсутствие хим. сил связи между молекулами простых гидратов. ΔH и ΔS образования ДГ вычислены из наклона кривых зависимости давления пара от т-ры. Для р-ции образования ДГ из твердых компонентов M (тв.) + $+ 2H_2S$ (тв.) $+ 17\,H_2O$ (тв.) $= M \cdot 2H_2S \cdot 17H_2O$ значения ΔH и ΔS отличны от нуля и равны соответственно (в *ккал/моль* и энтр. ед.): $CCl_4 - 32 \pm 4$, -93 ± 20; $CHCl_3 - 27 \pm 5$, -73 ± 25; $CH_2Cl_2 - 19 \pm 7$, -45 ± 30. Уменьшение ΔS при образовании ДГ из твердых компонентов автор объясняет прекращением вращения молекул M, закреплением направлений водородных связей в водн. остове и уменьшением колебательной энтропии решетки. По тем же соображениям, что и для простых гидратов, ДГ могут быть образованы в-вами с т. кип. не выше 110°. В. Р.

25390. Неорганические макромолекулы и высокополимерные соединения. Мишель (Macromolécules et hauts polymères minéraux. Michel A.), Bull. Union physiciens, 1955, **49**, № 422, 321—334 (франц.)

Рассмотрен ряд примеров образования цепей различными элементами (S, Si, Ge, N, P, As, Sb, B). Н. П.

25391. Комплексы металлов с дифенилвиолуровой кислотой. Сингх (Metallic complexes formed by diphenyl-violuric acid. Singh R. P.), Current Sci., 1955, **24**, № 6, 208 (англ.)

Дифенилвиолуровая к-та (HR) образует окрашенные внутрикомплексные соединения с ионами металлов. Добавлением конц. водн. р-ров солей металлов к насыщ. р-ру аммонийной соли HR получены следующие комплексы: CuR (изумрудно-зеленый, т. разл. 240°, максимум поглощения в ацетоновом р-ре 652 *мμ*), CuR_2 (коричневый, 175°, 473), AgR (беднофиолетовый, 160°, 560), AuR_3 (оранжево-коричневый, 153°, 485), CaR_2 (бледнорозовый, 159°, 520), BaR_2 (розовый, >290°, 540), HgR (бледнорозовый, 180°, 515), AlR_3 (красный, 115°, 550), CeR_3 (желтовато-коричневый, >290°, 450), TiR_4 (серый, 95°, 420), ZrR_2 (светложелтый, >290°, 450), ThR_2 (коричневатый, >290°, 475), SnR_2 (розовый, 140°, 520), PbR_2 (190°, 515), CrR_3 (зеленовато-синий, 153°, 645), UO_2R_2 (желтый, 220°, 420), FeR_2 (синий, 220°, 630), FeR_3 (синевато-зеленый, 172°, 655), CoR_2 (коричневый, 202°, 485), NiR_2 (коричневый, >290°, 498), PtR_4 (розовато-коричневый, 214°, 510), BiR_3 (>290°, 525), Cu_3R_4 (оливково-зеленый, —, 650, получен из кипящего р-ра с использованием избытка $CuSO_4$). Е. Т.

25392. О галогенидах ртути. VI. О гидролизе хлорида двухвалентной ртути. VII. Меркурохлористоводородные кислоты. Дамм, Вейсс (Über die

Hydrolyse des Quecksilber (II)-chlorids. Zur Kenntnis der Chloroquecksilber (II)-Säuren. (Über Quecksilberhalogenide VI, VII). Damm Klaus, Weiss Armin), Z. Naturforsch., 1955, **10b**, № 9, 534—537 (нем.)

Часть VI. Измерены электропроводность и pH водн. р-ров $HgCl_2$, $H_2Hg_2Cl_6$, H_2HgCl_4, $Na_2Hg_2Cl_6$ и $Na_2Hg_2Cl_5OH$. Показано, что гидролиз $HgCl_2$ идет по ур-нию: $HgCl_2 + H_2O = HgOH^+ + H^+ + 2Cl^-$. Равновесие р-ции $HgOH^+ + Cl^- = HgCl^+ + OH^-$ сильно сдвинуто влево. В р-ре $HgCl_2$ присутствуют недиссоциированные молекулы, ионы $HgOH^+$, $HgCl^+$, Cl^-, $HgCl_3^-$, $HgCl_4^{2-}$ и H^+, а также незначительное кол-во $Hg_2Cl_6^{2-}$. Рассчитаны константы равновесия: $[HgOH^+][H^+] \times [Cl^-]^2[HgCl_2]^{-1} = 4{,}0\cdot10^{-13}$; $[HgCl_2][Cl^-][HgCl_3^-]^{-1} = 0{,}27$; $[HgCl_2][Cl^-]^2[HgCl_4^{2-}]^{-1} = 9{,}3\cdot10^{-3}$; $[Hg^{2+}] \times [Cl^-]^2[HgCl_2^+]^{-1} = 4{,}0\cdot10^{-14}$; $[Hg^{2+}][Cl^-][HgCl^+]^{-1} = 1{,}6\cdot10^{-7}$; $[HgCl^+][OH^-][HgOH^+]^{-1}[Cl^-]^{-1} = 6{,}0\cdot10^{-10}$. Существование ионов $HgOH^+$ доказано также осаждением $Hg_2(OH)_2$ на катоде при электролизе и образованием $HgOH[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]$ при pH 3,0—4,5.

Часть VII. Рентгенографически определено строение $H_2HgCl_4\cdot3H_2O$, (I) образующейся при насыщении р-ра $HgCl_2$ током HCl, а также $H_2Hg_2Cl_6$ и HHg_2Cl_5, получающихся при отнятии HCl от H_2HgCl_4. I образует моноклинные кристаллы, *a* 24,7, *b* 4,16, *c* 51,2A, $\beta=101°$; по аналогии с $K_2HgCl_4\cdot H_2O$ (MacGillavry C. H. и др., Z. Kristallogr., 1938, **A100**, 212) для I предлагается ф-ла $(H_3O)_2\cdot HgCl_4\cdot H_2O$. $H_2Hg_2Cl_6\cdot xH_2O$ имеет *b* 4,16, а HHg_2Cl_5 *b* 4,23 A. Авторы считают, что все хлоромеркуроаты построены по общему принципу. Атом Hg и 6 атомов Cl, из которых 2 расположены на расстоянии 2,3—2,5 A и 4 — на расстоянии 2,8—3,0 A, образуют несколько искаженный октаэдр. Из этих октаэдров составлены характерные для хлоромеркуроатов одинарные и двойные цепи, полосы, слои или пространственные образования. H_2HgCl_6 в разбавленных растворах является сильной кислотой. При прибавлении щелочи к $\sim 2M$ р-ру pH сначала падает из-за р-ции $H_2Hg_2Cl_6 + OH^- = H_2Hg_2Cl_5OH + Cl^-$. При нагревании $HgCl_2$ с C_2H_5Cl под давлением образуются кристаллы $HgCl_2\cdot x\,C_2H_5Cl$, разлагающиеся при нормальном давлении. Часть V см. РЖХим, 1955, 39929. И. С.

25393. О галогенидах ртути. VIII. Гидроксохлоромеркуроат натрия $Na_2Hg_2Cl_5OH$. Вейсс, Дамм (Zur Kenntnis des Natriumhydroxochloromercurats (II) $Na_2Hg_2Cl_5OH$ (Über Quecksilberhalogenide VIII). Weiss Armin, Damm Klaus), Z. Naturforsch., 1955, **10b**, № 9, 537 (нем.)

Для получения гидроксохлоромеркуроата натрия (I) к р-ру 27,7 *г* $HgCl_2$ и 5,8 *г* NaCl в 8,5—10 *мл* воды медленно прибавляют 4,5 *мл* 30%-ного р-ра NaOH. Р-цию ведут при т-ре $< 15°$, чтобы избежать образования оксихлоридов. I, перекрист. из конц. р-ра $Na_2Hg_2Cl_6$, образует бесцветные гибкие волокнистые кристаллы длиной до нескольких *см*, водой разлагается с образованием $HgCl_2\cdot2HgO$. Плотность I равна 3,17. Кристаллы I принадлежат к ромбич. системе с *a* 11,11, *b* 3,76, *c* 18,15 A. Возможны ф. гр. $D_{2h}^5 - P_{mma}$ либо $C_{2V}^4 - P_{mac}$. Данные хим. анализа I соотВетствуют составу $Na_4Hg_4Cl_{10}O$ или $Na_4Hg_4Cl_{10}OH_2O$. Авторы приписывают I ф-лу $Na_2Hg_2Cl_5OH$, считая, что в элементарной ячейке содержатся 2 молекулы I. Меньшая величина параметра *b* для I сравнительно с описанными в части VII (см. пред. реф.) хлоромеркуроатами связана с уменьшением расстояния Hg — Hg при замене иона Cl^- на ион OH^-. И. С.

25394. Исследования редкоземельных элементов. LXV. Нафтазариновые комплексы некоторых ионов редкоземельных элементов. Мёллер, Текоцкий (Observations on the rare earths. LXV. Naphthazarin complexes of certain rare earth metal ions. Moeller Therald, Tecotzky Melvin), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 9, 2649—2650 (англ.)

Редкоземельные элементы (РЗЭ), в частности La, Pr, Nd, Sm, Gd, Er и Y, образуют окрашенные комплексы с нафтазарином (5,8-диокси-1,4-нафтохиноном) (I). Цвет I при взаимодействии с РЗЭ меняется из красного в красновато-синий. Комплексы получались смешиванием р-ров хлоридов РЗЭ с р-ром I в этаноле. Изменение окраски отмечается при конц-ии 0,31 *мг-иона* РЗЭ в 1 *л*. Методом, описанным ранее (Vosburgh W. C. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1941, **63**, 437), установлено, что в окрашенных комплексных соединениях молярное соотношение I : РЗЭ = 2 : 1. Эти комплексные соединения РЗЭ менее устойчивы, чем соответствующие соединения Th, имеют катионный характер и проявляют свойства полимерных агрегатов. I может служить групповым реактивом на РЗЭ. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 25990. Е. Т.

25395. Реакция затвердевания смеси окиси цинка с эвгенолом. Копленд, Брауэр, Суини, Форциати (Setting reaction of zinc oxide and eugenol. Copeland Henry J., Jr., Brauer Gerhard M., Sweeney W. T., Forziati A. F.), J. Res. Nat. Bur. Standards, 1955, **55**, № 3, 133—138 (англ.)

Установлено, что затвердевание смеси ZnO с эвгенолом (применяющейся в зубоврачебной практике) вызвано образованием микрокристаллов эвгенолята цинка $Zn(C_{10}H_{11}O_2)_2$ (I). На основании данных ИК-спектра I сделан вывод, что I является внутрикомплексным соединением, в котором атом Zn связан с двумя атомами O эвгенола, находящимися в *o*-положении. Этот вывод подтвержден незатвердеванием смесей ZnO с *м*- и *п*-замещенными фенолами. Мономерность I доказана криоскопически в ацетамиде. I нерастворим в обычных органич. р-рителях, растворим в горячем бутиролактоне, ацетамиде, пиридине, р-ре NH_3, очень мало растворим в горячем хлороформе. I образует моноклинные кристаллы, $d = 1{,}6$, т. пл. (разл.) 245°, показатель преломления $n_D^{25} = 1{,}69$. Р-ция образования I экзотермична. И. Р.

25396. Металлоорганические внутрикомплексные соединения. Сообщение II. γ-Этилмеркаптопропилдиэтилалюминий. Бер, Мюллер (Metallorganische Innerkomplexe; II. Mitteil.: γ-Äthylmercaptopropyldiäthyl-aluminium. Bähr Gerhard, Müller Gerhardt Ernst), Chem. Ber., 1955, **88**, № 11, 1765—1770 (нем.)

Лучший выход $(C_2H_5)_2Al-CH_2-CH_2-CH_2-S-C_2H_5$ (I) (связь Al—S показана скобкой) дает следующий метод. 25 *г* Mg-опилок вносят в колбу с 300 *мл* сухого $(CH_3)_2S$ и активируют иодом; медленно, по каплям, вводят 85 *г* γ-этилмеркаптопропилхлорида (II) и оставляют на ночь. Все дальнейшие операции проводят в атмосфере N_2. К образовавшемуся гриньяровскому соединению прибавляют по каплям при энергичном встряхивании 63 *г* $(C_2H_5)_2AlJ$ (III) и оставляют на ночь. Затем вводят 200 *мл* изооктана; при этом образуются два слоя: р-р I в изооктане и вязкий нижний слой, содержащий соли Mg и $(CH_3)_2S$; после отгонки $(CH_3)_2S$ нижний слой твердеет. Верхний слой сливают, присоединяют к нему р-ры, полученные 2-кратным экстрагированием остатка порциями по 100 *мл* изооктана и отгоняют изооктан из р-ра. Оставшаяся маслянистая жидкость дважды фракционируется в вакууме. В остатке, повидимому, содержатся продукты координационной полимеризации I. Выход

I 64%. В случае применения вместо $(CH_3)_2S$ эфира I не может быть полностью освобожден от эфира. Другой метод получения I: при смешении 30 *г* III в атмосфере N_2 с 40 *г* II происходит экзотермич. р-ция образования $(C_2H_5)_2Al(J) \leftarrow S(C_2H_5)CH_2 - CH_2 - CH_2Cl$; прибавление этого р-ра по каплям к находящемуся под слоем эфира избытку Mg-стружек приводит к образованию I; дальнейшие операции ведутся, как описано выше. I — бесцветная жидкость, т. кип. 92°/6 *мм* рт. ст., не замерзающая при —80° и чрезвычайно чувствительная к действию воздуха. I смешивается с изооктаном во всех отношениях. Мономерность I доказана криоскопически в C_6H_6. Р-р I в мезитилене количественно разлагается водой по ур-нию $I + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + 2C_2H_6 + C_2H_5SC_3H_7$. В отличие от $(CH_3)_3Al$, образующего с $(CH_3)_2S$ бесцветное жидкое соединение $(CH_3)_3Al \leftarrow S(CH_3)_2$, I не реагирует с $(CH_3)_2S$. Сообщение I см. РЖХим, 1955, 42795. И. Р.

25397. Новые сульфитоаммиачные соединения родия. Статья II. Лебединский В. В., Шендерецкая Е. В., Изв. сектора платины ИОНХ. АН СССР, 1955, № 30, 99—105

Исследовалась р-ция $[Rh(NH_3)_5Cl]Cl_2$ (I) с Na_2SO_3. К 1 *г* I прибавляли 15 *мл* свежеприготоволенного насыщ. р-ра Na_2SO_3 и 30 *мл* воды и смесь нагревали до кипения. I постепенно растворялся, и р-р обесцвечивался. По мере упаривания р-ра добавлялась горячая вода. По окончании р-ции р-р упаривался до половины и оставлялся при комнатной т-ре для кристаллизации. Через сутки выпадали бесцветные игольчатые кристаллы $NaRh(NH_3)_4(SO_3)_2 \cdot 2H_2O$ (II). Комплекс II устойчив по отношению к HCl и не реагирует с 25%-ным р-ром NH_3. Водн. р-р II при стоянии гидролизуется, а в р-ре появляются ионы SO_4^{2-}, образующиеся, по мнению авторов, вследствие выхода SO_3^{2-} из внутренней сферы и последующего окисления. Малая величина мол. электропроводности ($\mu = 76{,}650$ *ом*$^{-1}$ *см*^{2} при *v* 1000 *л/моль*) указывает на то, что II должен быть отнесен к «полуторным» электролитам, а также что внешнесферный ион Na^+ «втягивается» во внутреннюю сферу комплекса. Эти данные вынуждают допустить существование в водн. р-ре обратимой системы: $Na[Rh(NH_3)_4(SO_3)_2 \rightleftharpoons]Rh(NH_3)_4SO_3(SO_3Na)]$. Авторы считают, что при взаимодействии I и Na_2SO_3 группа SO_3 входит во внутреннюю сферу и становится на место Cl; при этом комплекс *A* превращается в комплекс *B*.

Группа SO_3 настолько сильно лабилизует стоящую в *транс*-положении молекулу NH_3, что она делается способной к замещению на вторую группу SO_3. Внешнесферный ион Na^+ втягивается во внутреннюю сферу, в результате чего и образуется комплекс *C*. Взаимодействие I с $(NH_4)_2SO_3$ протекает по той же схеме с той только разницей, что ион NH_3^+ не входит во внутреннюю сферу, что подтверждается данными измерений мол. электропроводности: при $v = 1000$ *л/моль* $\mu = 109{,}0$ *ом*$^{-1}$*см*^{2}. Образуется комплексное соединение $NH_4[Rh(NH_3)_4(SO_3)_2 \cdot 3{,}5H_2O$. При р-ции I с $K_2S_2O_5$ образуется $K[Rh(NH_3)_4(SO_3)_2] \cdot 1{,}5\ H_2O$, мол. электропроводность которого при $v = 1000$ *л/моль* составляет $\mu = 108{,}8$ *ом*$^{-1}$ *см*^{2}. Оба комплекса представляют собой кристаллич. в-ва, по свойствам близкие к II. Предыдущее сообщение см. Изв. сектора платины ИОНХ АН СССР, 1948, № 21, 164. Е. Т.

25398. Алкинильные соединения переходных металлов. Сообщение III. Гексаалкинильные комплексы Cr(3+). Наст, Зиртль (Alkinyloverbindungen von Übergangsmetallen. III. Mitteil.: Hexaalkinylokomplexe von Chrom (III). Nast Reinhard, Sirtl Erhard), Chem. Ber., 1955, **88**, № 11, 1723—1726 (нем.)

При медленном прибавлении р-ра 2,34 *г* KC_2H в 200 *мл* безводн. NH_3 к энергично перемешиваемому р-ру 2,06 *г* $[Cr(NH_3)_6]\ (NO_3)_3$ в 50 *мл* того же р-рителя при —35° образуется темнооранжевый колл. р-р, выделяющий после длительного охлаждения до —75° кирпично-красный осадок $K_3[Cr(C_2H)_6]$ (I). После фильтрования, промывки 7—8 раз порциями по 100 *мл* жидкого NH_3 и сушки в высоком вакууме при комнатной т-ре в течение 8 час. выход I 40—60%. Незначительная примесь NH_3 в I с трудом удаляется в высоком вакууме при 100°. Комплекс I детонирует при ударе или трении острыми предметами; при нагревании до 150° коричневеет, а при 175° или при соприкосновении с пламенем взрывает, выделяя сажу. Во влажном воздухе, а также при действии воды, безводн. ацетона или спирта I разлагается, выделяя только часть содержащегося в нем C_2H_2; остальной C_2H_2 превращается в органич. в-ва, обладающие характерным запахом и образующие устойчивые к к-там комплексы Cr(3+). 25%-ный р-р KCN превращает I в $K_3Cr(CN)_6$, но вытесняет только 80% C_2H_2. Молярная магнитная восприимчивость I при 90 и 288°K соответствует $\mu_{эфф} = 3{,}86 \pm 0{,}19\ \mu_B$, т. е. наличию трех неспаренных электронов. Аналогичная р-ция $Cr(NH_3)_6(NO_3)_3$ с $K[C \equiv C - CH_3]$ приводит к образованию желтого р-ра, вероятно содержащего $K_3[Cr(C_2CH_3)_6]$; при недостатке KC_2CH_3 выделяется синевато-красный желатинозный осадок $Cr(C_2CH_3)_3 \cdot xNH_3$, образующий при повышении т-ры более высокомолекулярное соединение, отщепляя при этом NH_3 и C_2H_2. Сообщение II см. РЖХим, 1956, 9581. И. Р.

25399. Координационные соединения металлов с аминами. III. Комплексы марганца с 2,2′-дипиридилом и 1,10-фенантролином. Миллер, Брандт (Metal-amine coördination compounds. III. Manganese complexes with 2,2′-bipyridine and 1,10-phenanthroline. Miller Ronald R., Brandt Warren W.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 5, 1384—1385 (англ.)

Спектрофотометрически при 370 и 395 *мμ* и при pH 6,2—6,4 исследовано образование комплексов Mn^{2+} с 2,2′-дипиридилом (Dipy) и 1,10-фенантролином (Phen). В водн. и водно-спирт. р-рах методом непрерывных изменений установлено образование комплексов $Mn(Phen)_3^{2+}$ и $Mn(Dipy)_3^{2+}$ с константами нестойкости соответственно $4{,}4 \cdot 10^{-8}$ и $5{,}0 \cdot 10^{-7}$. В ряду устойчивости комплексы Mn^{2+} следуют за комплексами Cd. Из р-ров, содержащих ионы $Mn(Phen)_3^{2+}$, в результате высаливания выделяется осадок состава $Mn(Phen)_2Cl_2$. Часть II, РЖХим, 1955, 37068. Н. П.

25400. Координационные соединения металлов с аминами. IV. Комплексы одновалентной меди. Пфлаум, Брандт (Metal-amine coördination compounds. IV. Copper (I) complexes. Pflaum Ronald T., Brandt Warren W.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 7, 2019—2022 (англ.)

Спектрофотометрическим методом исследованы состав и свойства комплексов Cu^+ с 2,2′-дипиридилом (I), 2,2′,2″-трипиридилом (II), 1,10-фенантролином (III) и дихинолилом (IV). в водн. р-рах. Комплексообразование имеет место при pH 5—9, причем наилучшие результаты дает применение хлоргидрата гидроксиламина в качестве восстановителя для Cu^{2+}. В при-

сутствии O_2 цвет комплексов Cu^+ с **I**, **II** и **III** меняется от оранжевого или пурпурного до зеленого, но снова восстанавливается при стоянии или после вытеснения O_2 током N_2. Цвет комплексов с **III** зависит от конц-ии Cu^+, что авторы связывают с ассоциацией молекул внутрикомплексного соединения в более конц. р-рах или с сольватацией. При добавлении к р-ру комплекса Cu^+ с **I** равного объема диметилформамида, диоксана, этанола и метилкарбитола положение максимума поглощения (МП) не меняется (435 $m\mu$), в присутствии добавок тетрагидрофурана (**V**) МП смещается до 438 $m\mu$. МП комплекса Cu^+ с **II** в водн. р-ре и в присутствии **V** лежит при 435 $m\mu$, во всех остальных смесях — при 430 $m\mu$. Добавки указанных р-рителей к водн. р-рам комплекса Cu^+ с **III** смещают МП с 408 до 433—438 $m\mu$. Комплекс с **IV** в водн. р-рах образует осадок; в присутствии смешивающихся с водой органич. р-рителей МП лежит при 545—550 $m\mu$. МП р-ров комплексов Cu^+ с **I—IV** в не смешивающихся с водой р-рителях (хлороформ, нитробензол и т. д.) находятся почти в том же положении, что и для р-ров в водно-органических смесях. Методом непрерывных изменений установлено, что в 20%-ном водно-спиртовом р-ре и в изоамиловом спирте Cu^+ образует с **I** и **III** комплексы состава 2 : 1. При этом отношение Cu : **III** в оранжевой и пурпурной модификациях одинаково. С **II** Cu^+ образует комплекс состава 1 : 1. Этот комплекс характеризуется аномально низким значением молярного коэфф. экстинкции (3250 по сравнению с 4500, 7000 и 5500 для комплексов с **I**, **III** и **IV**). **IV** является специфичным реактивом на Cu^+, и потому МП комплекса Cu^+ с **IV** значительно смещен в длинноволновую сторону, по сравнению с соединениями Cu^+ с другими аминами. Н. П.

25401. Координационные соединения металлов с аминами. V. Система рутений — 2,2'-дипиридил. Миллер, Брандт, Пьюк (Metal-amine coördination compounds. V. The ruthenium — 2,2'-bipyridine system. Miller, Ronald R., Brandt Warren W., Puke Sr. Marina), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 12, 3178—3180 (англ.)

Спектрофотометрически исследованы р-ции р-ров чистых $RuCl_3$ (**I**) и $RuCl_4$ (**II**), а также технич. хлорида рутения (III), содержащего ~40% **I** и ~60% **II**, с 2,2'-дипиридилом (Dipy). Единственным продуктом р-ций **I** и **II** с избытком Dipy является ион $[Ru(Dipy)_3]^{2+}$. При кипячении смеси **III** и Dipy с разб. H_2SO_4 при pH 2 р-ции протекают по схеме: **I**, **II** $\rightleftarrows$ $[Ru(Dipy)]^{3+}$ (**IV**) $\rightleftarrows$ $[Ru(Dipy)_2(H_2O)_2]^{3+}$ (**V**) $\rightleftarrows$ $[Ru(Dipy)_2]^{2+}$ $\rightleftarrows$ $\rightleftarrows$ $[Ru(Dipy)_3]^{2+}$ (**VI**). Превращение сине-зеленого **IV** в зеленый **V** протекает быстро; образование **VI** требует длительного нагревания. Присутствие восстановителей резко ускоряет образование **VI**. Состав ионов установлен применением метода непрерывных изменений; во всех комплексах, в которых содержание других координированных групп (H_2O, OH^-, Cl^- или HSO_4^-) достоверно не установлено, указано только содержание Dipy. Приведены спектры поглощения **IV**, **V** и **VI**. Ион ClO_4^- осаждает **V** в виде $[Ru(Dipy)_2(H_2O)_2](ClO_4)_3 \cdot H_2O$. **V** окисляется ионом Ce^{4+} до пурпурного в-ва и восстанавливается $NaHSO_3$ или H_2SnCl_4 до розового в-ва; возможность превращения этих в-в в **V** показывает, что они являются комплексами Ru (4+) и Ru (2+), содержащими по 2 молекулы Dipy. При кипячении **III** и 1 *M* HCl образуются хлорокомплексы Ru (4+) и Ru(3+), дальнейшее кипячение которых с эквимолярным кол-вом Dipy при pH 2 приводит к образованию красного $[Ru(Dipy)_2Cl_2]^+$ (**VII**), при избытке Dipy быстро превращающегося в **VI**. Быстрое образование **VII** наблюдается при нагревании **V** с разб. HCl. Р-ции Dipy с соединениями Ru и с соединениями Fe резко различны. И. Р.

25402. Комплекс рения с диметилглиоксимом. Лазарев А. И., Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 12, 2198—2204

Изучено образование комплекса Re с диметилглиоксимом (Dm) в солянокислой среде в присутствии $SnCl_2$. Измерено светопоглощение в системе $KReO_4$— Dm — $SnCl_2$ при разных отношениях компонентов. Максимум поглощения наблюдается при отношении [Re] : [Dm] = =1 : 1. Поглощение не зависит от порядка приливания р-ров Dm и $SnCl_2$, из чего автор делает вывод, что Re в комплексе 4-валентен, так как, по мнению автора, если бы Re был 5-валентен, то поглощение было бы бо́льшим при приливании сперва р-ра Dm, а затем р-ра $SnCl_2$. Комплекс не поглощается анионитом ТМ и задерживается катионитом — сульфоуглем К в Н-форме. Автор считает, что состав комплекса соответствует ф-лам $[ReODm]Cl_2$ или $[Re(OH)_2Dm]Cl_2$ и образование его протекает по р-ции: $2ReO^-_4 + 3Sn^{2+} + 2Dm + 12H^+ \rightleftarrows 2[ReODm]^{2+} + 3Sn^{4+} + 6H_2O$. Константа нестойкости $K = [Dm]\ [ReO^{2+}]/[ReODm^{2+}] = 2{,}39 \cdot 10^{-4}$. И. С.

25403. Фтороберилляты и их сходство с сульфатами. Часть XI. Комплексные соединения фторобериллатов с этилен- и пропилендиаминами. Гхош, Рай (Fluoberyllates and their analogy with sulphates. Part XI. Complex compounds of fluoberyllates with ethylene- and propylene-diamines. Ghosh Kanti Amiya, Ray Nirmalendunath), J. Indian Chem. Soc., 1955, **32**, № 4, 209—210 (англ)

Взаимодействие насыщ. р-ров $CuBeF_4$ или $NiBeF_4$ с En или его р-ром при охлаждении смесью соли со льдом приводит к образованию $[CuEn_2]BeF_4 \cdot 4H_2O$, $[CuEn_3]BeF_4$, $[CuEn_3]BeF_4 \cdot 3H_2O$ и $[NiEn_3]BeF_4$. Аналогичным методом получены комплексы с пропилендиамином (Pn) : $[CuPn_3]BeF_4 \cdot 3H_2O$ и $[NiPn_3]BeF_4$. Авторы отмечают сходство между полученными соединениями и соответствующими комплексами, образуемыми $NiSO_4$ и $CuSO_4$. Комплекс $[NiEn_3]BeF_4 \cdot 2KJ$, аналогичный $[Ni(NH_3)_6]SO_4 \cdot 2KJ$, получить не удалось. Часть X, см. РЖХим, 1955, 45695. Н. К.

25404. О координационно-ненасыщенных никелевых комплексах формазилового ряда. Сейхан (Über koordinativ ungesättigte Nickelkomplexe der Formazylreihe. Seyhan Muvaffak), Monatsh. Chem., 1955, **86**, № 3, 545—548 (нем.)

Получены координационно-ненасыщенные комплексы Ni с рядом гетероциклич. формазанов, *o*-COOH—C_6H_4—N = N — C(R) = N — NH — C_6H_5. Строение комплексов описано ф-лами типа *A*,

```
N — N(C6H5) — Ni — O — CO
‖              ⋮         |                 A
CR — N ═══════ N ─────── C6H4-o
```

где R — 2-пиридил (**I**), 1-хинолил (**II**), 4-хинолил (**III**) и 5,6-бензо-2-хинолил (**IV**). Формазаны получены сочетанием диазотированной антраниловой к-ты с фенилгидразонами соответствующих альдегидов и представляют собой темнокрасные кристаллы с т. пл. (разл.): 202, 214, 240—241 и 204—205°. Для получения комплексов Ni смешивались равные весовые кол-ва формазанов (спирт. т-ры) и сульфата или ацетата Ni (конц. водн. р-ры); смесь кипятилась несколько минут на водяной бане и выпавшие кристаллы отсасывались и промывались водой. **I**, **II** и **IV** представляют собой черно-зеленые, а **III** — темнозеленые кристаллы. **IV** плавится (разл.) при 218—219°; другие комплексы — при 350°. И. Р.

25405. 5,8-диоксихинолин и его комплексы с никелем. Дил, Ломан (5,8-dihydroxyquinoline and its nickel derivatives. Diehl Harvey, Lohman Fred H.), Proc. Iowa, Acad. Sci., 1954, **61**, 255—259 (англ.)

5,8-диоксихинолин (I) образует с Ni два комплекса: с отношением I : Ni = 1, осаждающийся при pH < 6, и с отношением I : Ni = 2, осаждающийся при pH > 6. Растворимость обоих комплексов не допускает применения их для весового определения Ni. Определены константы кислотной диссоциации I; найдены $pK_1 = 4{,}5$ и $pK_2 = 9{,}3$. Нормальный восстановительный потенциал I (по водородной шкале) равен + 0,666 *в.* И. З.

25406. **Комплексные соединения никеля и меди с *n*-толилбигуанидом. Гхош, Чаттерджи** (Complex compounds of nickel and coppf with *p*-tolylbiguanide. Ghosh S. P., Chatterjee A. K.), J. Indian Chem. Soc., 1955, **32**, № 4, 222—224 (англ.)

n-Толилбигуанид (R) образует ряд различающихся по цвету форм 4-ковалентных комплексов с Ni (2+), которые рассматриваются автором как *цис-* и *транс*-изомеры плоских комплексов с гибридными dsp^2-связями. При добавлении по каплям р-ра NaOH к р-ру $NiSO_4$ и R·HCl, взятых в молярном отношении 1 : 2, выпадает светлорозовый осадок, постепенно превращающийся в светлооранжевую α-форму $[NiR_2](OH)_2$ (I). При добавлении к тому же р-ру р-ра NH_3 (без избытка) получен светлорозовый β-I. Из горячего р-ра разб. р-р NH_3 осаждает светложелтый γ-I, превращающийся в присутствии нескольких капель разб. CH_3COOH в наиболее устойчивую α-форму. Нагреванием взвесей I с р-рами соответствующих солей NH_4^+ до прекращения выделения NH_3 получены различающиеся по цвету осадки α- и γ-форм $[NiR_2]Cl_2 \cdot 3H_2O$, $[NiR_2]Br_2 \cdot H_2O$, $[NiR_2]SO_4 \cdot 3H_2O$ и α-форм $[NiR_2]J_2$ и $[NiR_2](NO_3)_2$. Из α- и β-I образуются α-формы солей, из γ-I — γ-формы солей. Аналогичные комплексы Cu (2+) получены только в одной форме. Грязнофиолетовый $[CuR_2](OH)_2$ получен осаждением водн. р-ра R·HCl р-ром аммиаката $CuSO_4$; для очистки растворен в разб. HCl, осажден разб. р-ром NaOH, промыт холодной водой и спиртом и высушен над NaOH. Способами, аналогичными описанным для комплексов Ni, получены синевато-розовый $[CuR_2]Cl_2 \cdot 5H_2O$, розовый $[CuR_2]Br_2$, тусклорозовый $[CuR_2]J_2$, фиолетовый $[CuR_2]SO_4$ и розовый $[CuR_2](NO_3)_2$. И. Р.

25407. **Физико-химическое исследование образования аммиакатов никеля в растворе. Часть III. Аммиакаты хлорида никеля. Шоу** (Physico chemical studies in the formation of nickel ammines in solution. Part III. Nickel ammine chlorides. Shaw C. Shudhir), Z. phys. Chem. (Leipzig), 1955, **205**, № 1/2, 6—15 (англ.)

С применением описанных ранее (Часть II, РЖХим, 1956, 19009) методов изучена зависимость свойств водн. системы $NiCl_2 - NH_4Cl - NH_3$ от отношения $NH_3 : Ni = z$. Установлено существование ионов ди-(I), тетра-(II) и гекса-аммиакатов (III) никеля. Значения *z*, при которых происходит превращение одних аммиакатов в другие, зависит от присутствия солей NH_4^+. Приведены таблицы значений констант нестойкости I, II и III (порядок их величин соответственно равен 10^{-7}—10^{-8}, 10^{-13} и 10^{-15}—10^{-16}). Теплоты, выделяющиеся в ходе термометрич. титрования при образовании I, II и III, равны 5084, 7884 и 10682 *кал / моль.* И. Р.

25408. **Анионы как адденды, образующие или не образующие мостик при реакциях соединений Co (3+) с Cr^{2+}. Таубе** (Anions as bridging and nonbridging ligands in reactions of Co (III) compounds with Cr^{++}. Taube Henry), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 17, 4481—4484 (англ.)

Качественно изучена скорость р-ций Cr^{2+} с инертными к процессам замещения комплексами $[(NH_3)_5CoX]$, сопровождающихся переходом X от Co к Cr. Результаты интерпретированы на основании высказанного ранее (РЖХим, 1954, 44431; 1955, 31248, 54654) предположения об образовании активированных комплексов, в которых X образует мостик между Co и Cr, и о переходе электрона от Co к Cr через X. Приблизительно одинаковая скорость р-ций при X=ацетате, бутирате, кротонате или сукцинате объяснена присоединением Cr^{2+} к карбоксильной группе. Увеличение скорости р-ций более чем в 100 раз при X-оксалате или малеинате объяснено возможностью присоединения Cr^{2+} к обеим карбоксильным группам. При $X = N_3^-$, CNS^- или NO_3^- скорость р-ций чрезвычайно велика; NO_3^- остается в р-ре, возможно из-за лабильности $CrNO_3^{2+}$. Cr^{2+} реагирует с $[CoEn_3]^{3+}$ значительно медленнее, чем с $[CoEn_2\ o\text{-}Phen]^{3+}$, а с последним значительно медленнее, чем с содержащими полярные группы комплексами, в которых X=кротонат- или малеинат-ион. Скорость переноса электрона зависит и от природы аддендов, не участвующих в образовании мостика. Если $[Co(NH_3)_5H_2O]^{3+}$ реагирует с Cr^{2+} в присутствии пирофосфата (I), то последний присоединяется к Cr; в меньшей степени происходит присоединение сульфат-иона. При р-ции $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ с Cr^{2+} в присутствии I к хрому присоединяется как Cl, так и I. Рассмотрен ряд других примеров влияния не образующих мостиков аддендов на скорость р-ций. И. Р.

25409. **Изучение взаимодействия тетраэтоксисилана с хлорным, бромным и иодным оловом. Вольнов Ю. Н.**, Ж. физ. химии, 1955, **29**, № 9, 1646—1649

Криоскопическим методом изучены системы, образуемые $(C_2H_5O)_4Si$ с $SnCl_4$, $SnBr_4$ и SnJ_4. Установлено образование легко гидролизующегося соединения $(C_2H_5O)_4Si \cdot SnCl_4$ с т. пл. 76°, разлагающегося при нагревании до 75—78° на C_2H_5Cl и $SiO_2 \cdot SnO_2$. В изученных условиях $SnBr_4$ и SnJ_4 прочных соединений с $(C_2H_5O)_4Si$ не образуют. М. В.

25410. **Кинетика реакций обмена карбонат-ионом и рацемизации карбонато-*бис*-(этилендиамин)-кобальти-иона. Холден, Гаррис** (The kinetics of the carbonate exchange and racemization reactions of carbonato-bis-(ethylenediamine)-cobalt (III) ion. Holden John S., Harris Gordon M.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 7, 1934—1938 (англ.)

С применением C^{14} и с использованием описанной ранее методики (Harris G. M., Stranks D. R., Trans Faraday Soc., 1952, 48, 137) исследован обмен комплексно связанной CO_3^{2-}-группы в *рац-* $(COEn_2CO_3)Cl$ (*рац*-I) и в *d*-I с ионом CO_3^{2-} в водн. р-ре при 25—30°. Скорости обмена *рац*-I и *d*-I одинаковы. Обмен не связан с изотопным эффектом, что указывает на полное протекание р-ции внедрения молекулы воды во внутреннюю сферу комплекса. Авторы отмечают, что строение CO_3^{2-}-группы, занимающей одно координационное место во внутренней сфере комплексов, идентично строению свободной CO_3^{2-}-группы и, следовательно, вытеснение CO_3^{2-}-группы с одного из двух занимаемых ею координационных мест, наступающее при растворении I в H_2O, сопровождается исчезновением изотопного эффекта при карбонатном обмене. Обмен I протекает на 20% медленнее, чем ранее изученный обмен тетрамминового аналога I (см. ссылку), но авторы считают, что механизм обеих р-ций сходен. Кинетика обмена описывается выведенным из указанного механизма выражением: $0{,}693 / t_{1/2} = k_1(a + b) + k_2Kh(a + b) / b$, где $t_{1/2}$ — период половинного обмена,

a — конц-ия I, *b* — конц-ия свободного CO_3^{2-}, *h* — конц-ия H^+, k_1 — константа скорости р-ции $CoEn_2CO_3H_2O^+ + HC^{14}O_3^- \rightarrow CoEn_2HC^{14}O_3H_2O^{2+} + CO_3^{2-}$, k_2 — константа скорости р-ции $CoEn_2(H_2O)_2^{3+} + HC^{14}O_3^- \rightarrow CoEn_2HC^{14} \times O_3H_2O^{2+} + H_2O$ и *K* — константа равновесия р-ции $CoEn_2CO_3H_2O^+ + H_3O^+ \rightleftarrows CoEn_2HCO_3H_2O^{2+} + H_2O$. Опытные данные согласуются со следующими величинами: $k = 1{,}5 \cdot 10^{-2}$ *л/мольмин*, $k_2K = 7{,}5 \cdot 10^5$ *л/мольмин*. Присутствие 0,05 *M* боратного буфера снижает скорость обмена на 20%. Исследована кинетика рацемизации *d* = I при 34,6 и 56,1°. При комнатной т-ре рацемизация протекает значительно медленнее обмена. Рацемизация ускоряется при низких pH в присутствии нейтр. солей. Скорость рацемизации растет линейно с увеличением *a* и *h*. Обратная величина периода половинной рацемизации следует зависимости: $\theta_r = 7{,}9 \cdot 10^{-3}/b + 1{,}5 \cdot 10^{-3}$. Рацемизация является, по мнению авторов, внутримолекулярным процессом, не связанным с обменом ионами CO_3^{2-}. С опытными данными согласуется механизм, основанный на следующих предположениях: а) все виды комплексных ионов, присутствующих в равновесии в р-ре, рацемизируются независимо, б) преобладающим среди этих ионов является $CoEn_2CO_3H_2O^+$ и в) значительно быстрее других ионов рацемизируется $CoEn_2(H_2O)_2^{3+}$. Б. К.

25411. Диэтилентриаминпентауксусная кислота — новое комплексообразующее вещество. Вяннинен (Diethylenetriaminepentaacetic acid, a new complex-forming substance. Wänninen Erkki), Suomen kem., 1955, **B28**, № 9, 146—152 (англ.)

Изучены свойства комплексообразующего реагента — диэтилентриаминпентауксусной к-ты (I). Растворимость I в воде при 25° равна 4 *г/л* и резко возрастает при нагревании. Из результатов проведенного при 25° и ионной силе 0,1 потенциометрич. титрования I и ее смесей с солями Ca, Sr и Ba р-ром щелочи выведено, что значения p*K* для последовательных 5 ступеней диссоциации I соответственно равны 1,86; 2,79; 4,29; 8,61 и 10,48, а величины lg *K* (*K* — константа устойчивости) комплексов I с ионами Ca^{2+}, Sr^{2+} и Ba^{2+} равны соответственно 9,98; 9,48 и 8,62. Комплексы I с Sr^{2+} и Ba^{2+} прочнее, а с Ca^{2+} — менее прочны, чем комплексы этилендиаминтетрауксусной к-ты с теми же ионами. Приведен график зависимости относительного содержания разных ионов, образуемых I, от pH. И. Р.

25412. Исследование координационных соединений. XIV. Определение величин энтропии и энтальпии некоторых двухзарядных ионов металлов и Ce^{3+} с ацетилацетонат-ионом. Айзатт, Фернелиус, Блок (Studies on coördination compounds. XIV. The determination of enthalpy and entropy values for several bivalent metal ions and cerium (III) with the acetylacetonate ion. Izatt Reed M., Fernelius Conard W., Block B. P.), J. Phys. Chem., 1955, **59**, № 3, 235—237 (англ.)

Из результатов потенциометрич. титрования р-ром щелочи смесей ацетилацетона (HCh) с р-рами нитрата Be^{2+} и перхлоратов ряда металлов найдены значения p*K* для HCh и ступенчатые термодинамич. константы образования K_f комплексов ионов металлов с HCh при 10, 20 и 40°. Применен описанный ранее метод расчета (РЖХим, 1956, 3655). Приведены таблицы ΔH (средние для интервала 10—40°) и ΔF, ΔS и lg K_f для каждой из т-р. Для образования $MCh^{(n-1)+}$ величины $-\Delta H$ (в *ккал/моль*) и почти не зависящие от т-ры величины ΔS (в энтр. ед., приведены для 30°) для M = Cu^{2+}, Be^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Cd^{2+}, Mg^{2+} и Ce^{3+} соответственно равны 4,7 и 22; 2,0 и 29; 6,7 и 12; 1,2 и 21; 1,9 и 17; 2,5 и 11; 1,4 и 13; 1,8 и 11; 0 и 24. Для второй ступени (образование $MCh_2^{(n-2)+}$) для тех же ионов, кроме Zn^{2+} и Cd^{2+}, величины $-\Delta H$ и ΔS равны: 6,6 и 9; 6,9 и 8,0; 6,3 и —0,4; 5,0 и 2,4; 4,7 и —1,5; 4,3 и 2,5; 0,2 и 18; для комплекса UO_2^{2+} $-\Delta H$ и ΔS равны 4,0 и 16. Для третьей ступени присоединения Ch к Ni^{2+} (образование $NiCh_3^-$) $-\Delta H$ и ΔS равны 6,7 и —12. Растворимость комплекса Ce^{3+} растет с понижением т-ры. Сравнение термодинамич. характеристик образования комплексов с Ch, комплексов Cu^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+} и Cd^{2+} с полиаминами и комплексов Cu^{2+} и Ni^{2+} с содержащими S и O аминами показывает, что обычно для комплексов с Ch^- $-\Delta H$ меньше, а ΔS больше, чем в других случаях. Для комплексов Cu^{2+} с десятью разными аддендами величины $-\Delta H$ максимальны для аддендов, содержащих 2 атома (11—15 *ккал/моль*), меньше для аддендов, содержащих S, O и N (5—7,4 *ккал/моль*) и еще меньше для Ch^- (4,7 *ккал/моль*). Часть XIII см. РЖХим, 1956, 3656. И. Р.

25413. Исследование несовершенных комплексов. Часть III. Аммиакат меди (2+). Калориметрическое исследование методом непрерывных изменений по Жобу и по Сидханта. Сидханта, Гуха (The study of imperfect complexes. Part III. The cuprammine complex. A calorimetric study by Job's method of continuous variation and by Siddhanta's modified method of continuous variation. Siddhanta Kumar Sushil, Guha Prasad Mrityunjay), J. Indian Chem. Soc., 1955, **32**, № 6, 355—365 (англ.)

Рассмотрены погрешности при применении обычного метода термометрич. титрования для определения состава образующихся комплексов, особенно в случае образования «несовершенных» комплексов типа A_mB_n. Описана простая установка для изучения состава комплексов по методу Жоба (Compt. rend., 1925, **180**, 928; Ann. chim., 1928, **9**, 113) и по модификации этого метода, предложенной Сидханта (части I, II, J. Indian Chem. Soc., 1948, **25**, 580, 584), с использованием в качестве индикатора теплового эффекта р-ции. В системе $H_2O - CuSO_4 - NH_4OH - (NH_4)_2SO_4$ обнаружено образование только $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$; описанный ранее (Vosburgh, Cooper, J. Amer. Chem. Soc., 1941, **63**, 437) комплекс $[Cu(NH_3)_2]^{2+}$, по мнению авторов, образуется только в очень малых кол-вах, и его образование поэтому не отражается на кривых, полученных по обоим методам. Константа нестойкости $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ при 28—30° равна $3{,}5 \cdot 10^{-9}$ (метод Жоба) или $2{,}4 \cdot 10^{-9}$ (метод Сидханта). И. Р.

25414. К вопросу о прохождении реакции восстановления двуокиси титана углеродом через стадии низших окислов. Самсонов Г. В., Ж. прикл. химии, 1955, **28**, № 9, 1018—1021

В результате термодинамич. анализа тензиметрич. кривых р-ций восстановления TiO_2 углеродом (Меерсон Г. А., Изв. Сектора физ.-хим. анализа АН СССР, 1943, **16**, 202, 213) установлено, что эта р-ция протекает с промежуточным образованием Ti_2O_3 и TiO. Сняты тензиметрич. кривые вакуумнотермич. получения TiB_2 по р-ции: $2TiO_2 + B_4C + 3C = 3TiB_2 + 4CO$. Показано, что и эта р-ция протекает с промежуточным образованием Ti_2O_3 и TiO. Приближенно определена величина теплосодержания TiB_2; найдено ~70 *ккал/моль*. Т. Д.

25415 К. Отделение гафния от циркония и получение чистой двуокиси циркония. Сажин Н. П.,

Пепеляева Е. А. (Докл., представл. СССР на Междунар. конференцию по мирному использованию атом. энергии). М., 1955, 11 стр., илл., б. ц.

25416 К. **Спектрофотометрические исследования поведения ионов америция в растворах. Яковлев Г. Н., Косяков В. Н.** (Докл., представл. СССР на Междунар. конференцию по мирному использованию атом. энергии). М., 1955, 16 стр., илл., беспл.

25417 К. **Неорганическая химия. Том 3. Галогены. Брастед** (Comprehensive inorganic chemistry. Vol. 3: The halogens. Brasted R. C. X, 250 p., ill., 1954, 35 sh.) (англ.)

25418 К. **Курс неорганической химии. Том 1. Изд. 8-е. Реми** (Lehrbuch der anorganischen Chemie. Bd. 1,8. unveränd. Aufl. Remy Heinrich. Leipzig, Akad. Verl. Ges., 1955, XXII, 842 S., ill. 23.— DM) (нем.)

25419 Д. **Бораты щелочных и щелочноземельных металлов и их состояние в водном растворе. Шварц Е. М.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Латв. ун-т, Рига, 1955

25420 Д. **Комплексы тяжелых металлов с этилендиаминтетрауксусной и нитролотриуксусной кислотами. Фрейтаг** (Schwermetallkomplexe der Äthylendiamintetraessigsäure und der Nitrilo-triessigsäure. Freitag Elsi. Diss. phil., Zürich, 1954), Schweiz. Buch., 1955, **B55**, № 1, 42 (нем.)

25421 Д. **О строении основных ионов металлов. Фошерр** (Sur la constitution des ions basiques métalliques. These. Faucherre Jacques, Chartres, Durand), Bibliogr. France, 1955, **144**, № 7, 150 (франц.)

См. также: Элементы и простые в-ва 24779, 24912, 25954, 26001. Строение и св-ва молекул и кристаллов 24843, 24849, 24870, 24880, 24892, 24893, 24896, 24908, 25109, 25111. Кинетика и механизмы неорганич. реакций 25148, 25150, 25180, 25184. Комплексные соед. 24808, 24811, 24830, 24840—24842, 24876. 24877, 24885, 24909, 25142, 25740, 25907. Металлич. системы 25112. Др. вопр. 24851

КОСМОХИМИЯ. ГЕОХИМИЯ. ГИДРОХИМИЯ

25422. **Водородное поглощение и соотношение масса—светимость. Франк-Каменецкий Д. А.,** Астроном. ж., 1954, **31**, вып. 4, 327—333

Получено соотношение масса — светимость с учетом поглощения и рассеяния. Рассмотрен предельный случай чисто водородной звезды. Данные для средней части главной последовательности (классы *A*, *F*, *G*, *K*) соответствуют этому предельному случаю. В звездах классов *B* и *O* возможно более высокое содержание гелия. В других звездах (белые карлики и некоторые аномальные звезды) велико содержание тяжелых элементов. Автор считает, что поглощение света в звездах «главной последовательности» определяется только водородом, а для остальных звезд водородом и гелием. Внутренние части звезд богаче водородом, а гелий и тяжелые элементы концентрируются во внешних слоях. В. А.

25423. **О причинах ионизации молекул в кометах. Добровольский О. В.,** Астроном. ж., 1954, **31**, вып. 4, 324—326

В хвостах комет 1-го типа имеются молекулы N_2^+ и CO^+. В спектре хвоста кометы Бестера (1947 k) обнаружены полосы CO_2^+. Дл сих пор не было удовлетворительного объяснения причины ионизации. Автор предполагает, что происходит процесс перезарядки по схеме: $H^+ + M = H^+ \times M^+$, где H^+— протон, летящий от Солнца, M и M^+— нейтральная и ионизированная молекула. Процесс эффективен, так как потенциалы ионизации N_2 (15,5 *эв*) и CO (13,9 *эв*) близки к потенциалу ионизации H (13,5 *эв*). При плотности протонов 10^2 на 1 *см*^{3} (в плазме, идущей от Солнца), N_2 и CO оказываются ионизированными уже в голове кометы. Теоретически сечение перезарядки особенно велико для O_2. Однако полосы O_2^+ в спектрах хвостов комет пока не найдены. В. А.

25424. **Экспериментальные и теоретические данные о ядерных реакциях в звездах. Фаулер** (Experimental and theoretical results on nuclear reactions in stars. Fowler W. A.), Mém. Soc. roy. Scil Liège, 1954, **14**, № 1, 88—111; discus., 129—130 (англ.)

Обсуждаются данные по температурной зависимости скорости ядерных р-ций углеродно-азотного цикла и о соотношениях между распространенностью изотопов H, C, N. Библ. 49 назв. А. М.

25425. **Строение и химический состав звезд главной последовательности. Северный А. Б.** Астроном. ж., 1954, **31**, вып. 4, 362—371

Теоретически найдено содержание H и He, а также мол. вес, при которых возможна термоядерная р-ция углеродного цикла для звезд главной последовательности. Для типичных звезд главной последовательности спектральных классов *B*, G_3 (солнце) и M_a содержание H в % соответственно равно 76,2; 38,4; 30; тоже для He 10,4; 59,0; 70. Средний мол. в.: 0,590; 0,818; 0,88. В. А.

25426. **Изотопный состав водорода и углерода в хондритах, содержащих углерод. Боато** (The isotopic composition of hydrogen and carbon in the carbonaceous chondrites. Boato Giovanni), Geochim. et cosmochim. acta, 1954, **6**, № 5-6, 209—220 (англ.)

Произведено определение H и C, а также установлен изотопный состав этих элементов в углеродсодержащих хондритах. Установлено два типа этих метеоритов: 1) содержащий ~10% H_2O и 2% C и 2) около 1% H_2O и 0,3—0,8% C. Изотопный состав H и C незначительно отличается от такового в наземных источниках. Содержание дейтерия в 4 каменных метеоритах значительно выходит за пределы значений для земных образцов; этот факт и ряд эксперим. наблюдений показали, что выделенный водород был полностью метеоритным и никакого существенного разделения изотопов H в планетарной системе не наблюдается. Следовательно, распространенность земного дейтерия идентична его первичной космич. распространенности. При масс-спектрографич. исследовании углерода установлены 3 группы хондритов, соответствующие прогрессивно-высокому значению для всего углерода и содержанию C^{13}. Эти результаты обсуждаются в свете теории образования планетарной системы и происхождения метеоритов. Л. К.

25427. **Калий-аргоновый метод определения геологического возраста. Шиллибир, Расселл** (The potassium-argon method of geological age determination. Schillibeer H. A., Russell R. D.),

Canad. J. Phys., 1954, **32**, № 11, 681—693 (англ.)
Калий-аргоновый метод определения геологич. возраста получил в настоящее время всеобщее признание. Достоверность полученных этим методом результатов базируется 1) на точном знании радиоактивных констант; 2) сохранности образца в геологич. период; 3) колич. выделении и определении Ar и K. Произведенное в связи с этим эксперим. исследование на 11 образцах показало, что величина эмиссии β на 1 *г* K равна 29,4±2,7 β распадов в сек.; вычисленная отсюда константа распада $\lambda_\beta = 0{,}503 \cdot 10^{-9}$ лет$^{-1}$ (точность 9%). Скорость *j* распада, полученная как средняя из 15 предыдущих определений и выраженная как отношение разветвления λ_j/λ_β, равна 0,090±0,038. Эти величины использовались во всех дальнейших расчетах. Установлено, исходя из теоретич. соображений и сопоставления опытных данных, что возможность потери Ar в течение геологич. периода после образования образца за счет диффузии в окружающие породы или при разрушении образца весьма мала и не может исказить результаты. Описана методика выделения и очистки Ar. Определение возраста этим методом для 4 пертитов и 2 лепидолитов показало надежность метода, так как полученные величины возраста хорошо согласуются с возрастом, найденным для этих минералов другим методом. Л. К.

25428. Определение возраста K^{40}-Ar^{40} методом. Уассерберг, Хейден (A^{40}-K^{40} dating. Wasserburg G. J., Hayden R. J.), Geochim. et cosmochim. acta, 1955, **7**, № 1-2, 51—60 (англ.)

Наиболее надежными методами определения геологич. возраста в настоящее время считается U-Pb метод. Надежность K-Ar-метода лимитируется точностью радиоактивных констант. Произведено определение отношения K^{40}/Ar^{40} и найден Pb-U возраст различных сосуществующих калиевых полевых шпатов и уранинитов. Найдено, что если принять отношение $\lambda_e/\lambda_\beta = 0{,}085 \pm 0{,}05$ и константу распада $\lambda = 0{,}55 \cdot 10^{-9}$ лет, то возраст по K-Ar-методу хорошо согласуется с таковым, найденным по Pb-U методу для образцов в интервале от 260 до 1860 млн. лет. Не было обнаружено каких-либо доказательств потери аргона при диффузии из калиевых полевых шпатов. Л. К.

25429. Возраст некоторых пегматитов из Фенноскандии и о. Льюис (Гебридские острова), найденный калий-аргоновым методом. Холмс, Шиллибир, Вильсон (Potassium-argon ages of some lewisian and fenno scandian pegmatites. Arthur Holmes, Shillibeer H. A., Wilson J. T.), Nature, 1955, **176**, № 4478, 390—392 (англ.)

Определен геологич. возраст калий-аргоновым методом 10 образцов докембрийских пегматитов. Образцы включают все переходы от богатых калием гранитов до чистых полевых шпатов. Ar определялся (методом см. Can, J. Phys., 1950, **32**, 681) на масс-спектрометре. По наличию Ar^{36} вводилась поправка на присутствие атмосферного Ar, кол-во которого не превышало 8%. Содержание K в образцах определялось весовым методом и частично с помощью пламенного фотометра. Вычисленный возраст пегматитов составляет 1090±±70 млн. лет и для одного образца финляндского пегматита 1800 млн. лет. Величина вероятной ошибки 10%. И. З.

25430. Масс-спектрометрический метод измерения количества радиогенного аргона в геологических образованиях для определения их абсолютного возраста. Амирханов Х. И., Гурвич И. Г., Шанин Л. Л., Сардаров С. С., Ж. техн. физики, 1955, **25**, № 3, 558—561

Разработан ускоренный метод выделения Ar из минералов путем высокочастотного нагрева до т-ры несколько выше т-ры плавления минералов. Высокочастотный нагрев позволяет доводить т-ру образца до 1800°. Реактор и последовательность операций подробно описываются. Для масс-спектрометрич. определения кол-ва Ar использован метод изотопного разбавления, основанный на добавлении к анализируемому газу известного небольшого кол-ва эталона (Ar с известным изотопным составом). Продолжительность определения не превышает 3 час. Найденный абсолютный возраст образца мусковита равен $1{,}6 \cdot 10^9$ лет. Л. К.

25431. Измерение возраста пегматитовой слюды из района щита Родезии. Шрейнер, Джеймисон, Шонленд (Age measurements on a pegmatitic mica from the rhodesian shield. Schreiner G. D. L., Jamieson R. T., Schonland B. F. J.), Nature, 1955, **175**, № 4454, 464 (англ.)

При определении возраста пегматитовой слюды Rb-87 → Sr-87 методом могут быть допущены ошибки, связанные с неправильным отбором образца. Так, лепидолит из южной Родезии состоит из 3 типов слюд с различной окраской и кристаллографич. показателями. Содержание Rb^{87} и Sr^{87}, найденное для каждого типа, значительно колеблется. Если не учесть это обстоятельство при отборе пробы, возраст может оказаться ошибочным. Очевидно, необходимо определять возраст каждого типа слюды в отдельности. Л. К.

25432. Новые определения возраста по свинцовому методу. Калп, Бейт, Джилетти (New age determinations by the lead method. Kulp J. Laurence, Bate George L., Giletti Bruno J.), Ann. N. Y. Acad. Sci., 1954, **60**, № 3, 509—520 (англ.)

Произведено определение возраста 70 образцов урановых минералов, отобранных из различных районов. Возраст определялся по изотопному отношению Pb 207/206, а также 206/238, 207/235, 208/232, 206/210; установлено, что для руд старше 1 млрд. лет наиболее надежные данные по возрасту дают 207/206 метод. Для промежуточных возрастов наилучшие результаты получаются из данных изотопного отношения 206/210 и 207/235. Для очень юных минералов самым вероятным является возраст по отношению 206/238. При определении возраста свинцовым методом определение утечки радона из радиоактивного минерала является крайне желательным. Полученные данные позволили более надежно оценить возраст некоторых геологич. провинций: самый вероятный возраст первой главной области метаморфизма в Spruce Pine district является 345±10 млн. лет. Возраст отложений Central City district, очевидно, равен 59±2 млн. лет. Л. К.

25433. О достоверности определения абсолютного возраста урановых минералов по отношению изотопов свинца. Тугаринов А. И., Докл. АН СССР, 1954, **99**, № 6, 1061—1063

Определение возраста урановых минералов по отношению изотопов свинца Pb^{207}/Pb^{206} может быть ошибочным, если не учесть добавку древнего уранового свинца, привнесенного в юную смоляную руду при растворении и переотложении первичных урановых месторождений. Дана система ур-ний, позволяющая сделать расчет абсолютного возраста загрязненной древним свинцом урановой смоляной руды, если известен изотопный состав свинца самого древнего уранинита, при разложении которого возникла данная руда. Л. К.

25434. Определение возраста урановых минералов по Pb^{210}-методу. Калп, Броккер, Эккелман (Age determination of uranium minerals by the Pb^{210}-method. Kulp J. Laurence,

Broecker Wallace, S., Eckelmann Walter R.), Nucleonics, 1953, **11**, № 8, 19—21 (англ.)

Кол-во Pb^{210} может быть найдено любым из трех методов: 1) измерением мягкого β-излучения Pb^{210} (RaD) в счетчике для измерения газообразных образцов, 2) измерением равновесного с RaD висмута-излучателя с жесткой энергией, равной 1,17 *Мэв* в счетчике для измерения жидкости, 3) измерением α-активности Po^{210}, который накапливается, если измерение производится через несколько месяцев после выделения изотопов Pb. Третий метод является наиболее надежным и использован при определении возраста образца в данной работе. Для получения точных измерений сцинтилляционный α-счетчик был прокалиброван с помощью $PbCl_2$ с известным содержанием Pb^{210} или Po^{210}. Приготовление эталона RaD может быть произведено двумя способами. 1. Точно известному кол-ву Rn дают распасться. Получившийся активный налет растворяют, RaD экстрагируют, а затем осаждают $PbCl_2$, который используется как эталон. 2. Измеряется α-активность Po^{210} в $PbCl_2$, выделенном из минералов, возраст которых точно определен. Данным методом анализированы 10 образцов минералов. Полученные результаты хорошо совпадают с данными возраста, полученными классич. методами в пределах от 60 до 1400 млн. лет. Совпадение результатов по 206/208 и 206/210 методам показывает, что выщелачивание Rn не может быть больше нескольких процентов для минералов этого типа. Л. К.

25435. **Метод «радиоуглерода» для определения возраста четвертичных органических остатков. Мосцицкий** (Methoda «radiowęgla» w badaniach wieku czwartorzędowych szczatków organicznych. Moscicki Włodzimierz), Przegl. geol., 1954, № 1-2, 67—69 (польск.)

Обсуждается способ определения возраста органич. остатков на основании измерения конц-ии C^{14}. Описан способ измерения при помощи Г.-М.-счетчика, разработанный автором (Wiad. Muzeum Ziemi, 1952, 6, № 2). Указываются возможности применения такого метода для оценки возраста. A. Hulanicki

25436. **Колебания в распространенности изотопов неона и аргона, выделенных из радиоактивных минералов. Уэтерилл** (Variations in the isotopic abundances of neon and argon extracted from radioactive minerals. Wetherill George W.), Phys. Rev., 1954, **96**, № 3, 679—683 (англ.)

Масс-спектрометрический анализ неона и аргона, выделенных из радиоактивных минералов, показал резкие колебания в изотопном составе инертных газов. Был установлен большой избыток Ne^{21}, Ne^{22} и Ar^{38} в урановых и ториевых минералах. В случае эвксенита отношение Ne^{21}/Ne^{20} в 370 раз, а Ne^{22}/Ne^{20} в 50 раз выше нормального, отношение Ar^{36}/Ar^{38}, найденное в смоляной руде, аномально низкое. Это колебание в изотопном составе инертных газов Ne и Ar может быть вызвано природным ядерным процессом. Наиболее вероятными р-циями являются $O^{18}/\alpha, n/Ne^{21}$ и $Cl^{35}(\alpha, p)\ Ar^{38}$. Возможно также, что часть атмосферного Ne^{21} образовалась тем же путем. Л. К.

25437. **О геологии изотопов. Ранкама** (Isotooppien geologiasta. Rankama Kalervo), Suomen kem., 1953, **26**, 7—8, 257—271 (фин.)

Приведены методы анализа изотопного состава элементов: радиоактивных по их излучению и стабильных масс-спектроскопически. Определение атомного веса B из разных минералов показало, что природные в-ва различаются по изотопному составу. Влияние процессов, протекающих в земной коре, на разделение изотопов пока еще изучено плохо. Замерзание, таяние, испарение, диффузия и хим. р-ции меняют изотопный состав элементов. При решении геохим., геохронологич. и петрографич. проблем рекомендуется изучать содержание радиоактивных в-в в горных породах, минералах и природных водах. В. И.

25438. **Радиогенный осмий из ренийсодержащего молибденита. Хинтенбергер, Герр, Фосхаге** (Radiogenic osmium from Rhenium-containing molybdenite. Hintenberger H., Herr W., Voshage H.), Phys. Rev., 1954, **95**, № 6, 1690—1691 (англ.)

Масс-спектрометрический анализ Os, выделенного из молибденита, содержащего 0,32% Re, показал, что по крайней мере 99,5% Os, обычно присутствующего в минералах, радиогенного происхождения. Л. К.

25439. **Радиохимические измерения естественной скорости деления урана. Курода, Эдуардс** (Radiochemical measurements of the natural fission rate of uranium. Kuroda P. K., Edwards R. R.), J. Chem. Phys., 1954, **22**, № 11, 1940 (англ.)

Выделенный из 2,5 *кг* урановой смоляной руды Sr в кол-ве 40 *мг* тщательно очищен от радиоактивных загрязнений и измерен на Г.— М.-счетчике. Предполагая, что за счет деления производится 5% Sr^{90}, данные показывают, что найденные $(1,3 \pm 0,1)\cdot 10^{-14}$ *кюри*, Sr^{90}/*г* U^{238} соответствуют скорости деления $(5,9 \pm \pm 0,6)\cdot 10^{15}$ лет. Значение $(6,1 \pm 1,5)\cdot 10^{15}$ лет получено из отношения Sr^{89}/U^{238}, предполагая, что за счет деления получается 4,5% Sr^{89}. Л. К.

25440. **Распространенность природных изотопов лития. Хатчисон** (Natural abundance of the lithium isotopes. Hutchison Dwight A.), Phys. Rev., 1954, **96**, № 4, 1018—1021 (англ.)

Определение распространенности изотопов Li, произведенное масс-спектрометрич. и оптич методами, не может считаться надежным, так как оба метода могут внести ряд существенных ошибок. Предлагается независимый метод определения Li^7/Li^6, исходя из рентгеновских данных и плотности для кристаллов LiF, кальцита, алмаза, NaCl и KCl и значения точных величин их мол. весов. Используя соответствующие расчетные ф-лы, автор нашел, что отношение $Li^7/Li^6 = 11,53 \pm 0,29$. Этот результат расходится с масс-спектрометрич. и оптич. определениями. Л. К.

25441. **О кларке бериллия в гранитных пегматитах. Беус А. А., Федорчук С. Н.**, Докл. АН СССР, 1955, **104**, № 1, 108—111

В 188 образцах пегматитов (П) и пегматитовых минералов флуоресцентным (мориновым) методом определялись малые кол-ва Be. Из полученных данных выведены весовые кларки Be для различных типов П: П, не содержащие редкометальных минералов (не альбитизированные), 0,0002—0,001; блоковые П, содержащие редкоземельные минералы (не содержащие берилла), 0,001—0,0025; П, содержащие 0,01—0,1% берилла, 0,0015—0,0057; П, содержащие 0,2—2,5% берилла, 0,01—0,025; среднее для П 0,002. Накопление Be происходит в поздние стадии пегматитового процесса, причем для П «чистой линии» наиболее характерны бериллиевые минералы, а для П «линии скрещения»— рассеянный Be. Последнее объясняется: 1) развитием явлений контаминации, когда в процесс вступают чуждые для пегматитов катионы (Ti, Cr, Mg и др.), строящие с Si свои решетки, вместо Be и 2) высокая кон-ция F, содействующая миграции Be и эндокриптному вхождению в решетки силикатов. Кларк Be в П (0,05%), предложенный А. Е. Ферсманом, по мнению авторов, весьма завышен и характерен только для некоторых пегматитовых районов. Г. В.

25442. **Минералы титана** (Les minerais du titane. V. C.), Ind. chim., 1953, **40**, № 435, 386 (франц.)

Перечисляются минералы с высоким содержанием Ti: ильменит (до 55% TiO_2), рутил, брукит, анатаз (до

98% Ti), магнетиты, содержащие до 35% и более TiO_2, и другие титанистые минералы. В. В.

25443. Рассеянные элементы и параэлементы. **Уклонский А. С.** Докл. АН УзССР, 1953, № 4, 13—17 (рез. узб.)

Дана сводка всех параэлементов. Сравнивая параэлементы и геохим. группы элементов по Вернадскому (Вернадский В. И. Очерки геохимии. Горгеонефтеиздат, 1934), автор отмечает, что за несколькими исключениями они соответствуют друг другу. В. Б.

25444. Химическое изучение пертита, ильменита, алланита и пироксмангита в пегматитах из окрестностей города Ивайзуми (префектура Иватэ). **Омори, Хасэгава** (岩手縣岩泉町附近のペグマタイト產パーサイト，チタン鐵鑛，褐簾石及びパイロックスマンジャイトの化學成分．大森啓一，長谷川修三），岩石礦物礦床學會誌, Гансэки кобуцу косё гаккайси, J. Japan. Assoc. Mineral., Petrol. and Econ. Geologist, 1955, 39, № 3, 91—102 (япон.; рез. англ.)

Химический состав пертита (в %): SiO_2 64,77, Al_2O_3 19,03, Fe_2O_3 0,13, MnO следы, CaO 0,15, Na_2O 1,74, K_2O 13,75, H_2O, 0,20, H_2O^- 0,16, сумма 99,93; TiO_2 и MgO отсутствуют. Хим. состав манганоильменита: TiO_2 46,23, FeO 26,95, MnO 13,80, MgO 0,10+ Fe_2O_3 11,33, SiO_2 0,32, H_2O^+ 0,18, H_2O^- 0,46, сумма 99,67; CaO отсутствует. Пересчет на чистый минерал (без гематита): кричтонитовая молекула ($FeTiO_3$) 65,4 мол. %, пирофанитовая молекула ($MnTiO_3$) 34,6 мол. %. Хим. состав алланита (ортита): SiO_2 29,69, TiO_2 1,16, ThO_2 1,80, Ce_2O_3 7,79, $(La)_2O_3$ 14,28, $(Y)_2O_3$ 0,71, Al_2O_3 14,18, Fe_2O_3 6,75, FeO 3,34, MnO 5,78, MgO следы, CaO 7,14, SnO_2 0,09, H_2O^+ 1,89, H_2O^- 0,21, сумма 99,81; CO_2 и P_2O_5 отсутствуют. Структурная ф-ла: $(Ca, Mn, Th, Ce, Y)_{2,13}(Al, Fe, Ti, Mg)_{3,00}Si_{3,00}O_{12,75}(OH)_{1,26}$. Хим. состав пироксмангита: SiO_2 47,33, TiO_2 следы, Al_2O_3 0,21, Fe_2O_3 3,69, FeO 12,50, MnO 29,22, MgO 3,92, CaO 2,21, H_2O^+ 0,54, H_2O^- 0,23, сумма 99,85. Молекулярный состав: $MnSiO_3$ 52,9, $FeSiO_3$ 28,3, $MgSiO_3$ 13,8, $CaSiO_3$ 5,0%. Структурная ф-ла: $MnSiO_3(Fe_{0,6}Mg_{0,3}Ca_{0,1})SiO_3$. Эмпирич. ф-ла: $MnSiO_3 \cdot (Fe, Mg)SiO_3$. Хим. анализ продукта изменения пироксмангита, соответствующего скемматиту ($3MnO \cdot 2Fe_2O \cdot 6H_2O$): MnO 40,40, O 8,14, Fe_2O_3 23,17, SiO_2 5,14, Al_2O_3 0,13, MgO 0,32, CaO следы, BaO 0,09, H_2O^+ 11,23, H_2O^- 11,47, сумма 100,09. Молекулярный состав: MnO_2 25,8, (Mn, Fe) SiO_3 4,4, Fe_2O_3 6,7, H_2O^+ 63,1. Г. В.

25445. Гроссуляр и андрадиты из архейского комплекса Алдана. **Сердюченко Д. П.**, Докл. АН СССР, 1955, **104**, № 5, 775—778

В некоторых районах Южной Якутии встречаются зоны андрадитовых скарнов, образованных при воздействии древних аляскитовых гранитов на архейские кальцифиры и мраморы. В скарнах, кроме андрадита, встречаются: эпидот, магнетит, пироксены и амфиболы, актинолит, флюорит, пирит, хлорит и пр. Хим. состав андрадитов по 5 анализам (в %): SiO_2 35,08—37,02, TiO_2 до 0,39, Al_2O_3 2,28—6,19, Fe_2O_3 21,75—29,08, Cr_2O_3 до 0,24, FeO до 3,45, MnO 0,20—0,43, MgO 0,12—0,74, CaO 28,16—31,90, Na_2O 0,02—0,32, K_2O 0,06—0,13, P_2O_5 0,02—0,11, S до 0,08, Cl до 0,08, CO_2 до 0,12, H_2O^+ 0,10—0,34, H_2O^- 0,04—0,22; V_2O_3, BaO и NiO не обнаружены. Молекулярный состав андрадитов: пироп до 2,94, альмандин до 8,11, спессартин 0,52—1,02, гроссуляр 10,83—20,14, андрадит 70,06—87,18, феррискиагит до 7,80%. Различная окраска андрадитов (от светлой до красно- и черно-бурой) зависит от вхождения в решетку хромофора FeO. Хим. состав гроссуляра и гроссулярового скарна: SiO_2 39,44, TiO_2 0,30, Al_2O_3 20,31, Fe_2O_3 5,67, Cr_2O_3 следы, V_2O_3 следы, FeO 1,00, MnO 0,60, NiO не обнаружен, MgO 1,30, CaO 31,30, Na_2O 0,17, K_2O не обнаружен, потеря при прокаливании 0,40, сумма 100,49%. Молекулярный состав: пироп 5,04, альмандин 2,29, спессартин 1,37, гроссуляр 82,53, андрадит 4,12, феррискиагит 4,65%. Г. В.

25446. Скоутит из Крестморе, Калифорния. **Мердок** (Scawtite from Crestmore, California. Murdoch Joseph), Amer. Mineralogist, 1955, **40**, № 5-6, 505—509 (англ.)

Приведены данные кристаллографич. изучения скоутита, найденного в виде бесцветных таблитчатых кристаллов в жилах среди диопсид-волластонитовых скарновых пород. Скоутит ассоциирует с кальцитом, бультфонтейнитом и афвиллитом, в жилах является одним из поздних минералов. Г. В.

25447. Открытие полигалита (минерала калия) в пермских солях Канзаса. **Суайфорд, Раннелс** (Indentification on polyhalite (a potash mineral) in Kansas permian salt. Swineford Ada, Runnels Russell), Trans. Kansas Acad. Sci. 1953, **56**, № 3, 364—370 (англ.)

Произведено хим. и спектроскопич. исследование соляных отложений Хатчинсон по кернам буровых скважин. Калий обнаружен в ассоциации с галитом и глауберитом. Порода содержит в %: 54,7 галита, 20,4 полигалита, 17,1 глауберита, 3,1 ангидрита и 4,7 нерастворимого в-ва. М. Я.

25448. Некоторые данные о синтетических глиноземных и других пироксенах. **Сегнит** (Some data on synthetic aluminous and other pyroxenes. Segnit E. R.), Mineral. Mag., 1953, **30**, № 223, 218—226 (англ.)

Сообщаются результаты обработки эксперим. данных по получению твердых р-ров Al_2O_3, Fe_2O_3 и TiO_2 в системе $CaSiO_3$— $MgSiO_3$. Наибольшая конц-ия Al_2O_3 (13%) достигается в диопсиде и наименьшая (5—2,5%) в клиноэнстатите. Максим. растворимость Fe_2O_3 (10%) и TiO_2 (6%) также достигается в диопсиде. Присутствие Al_2O_3 мало влияет на изменение оптич. свойств пироксенов; для TiO_2 это изменение более заметно (увеличиваются показатели преломления и уменьшается величина двупреломления). Подобным же образом меняются свойства пироксенов, содержащих Fe_2O_3, при этом минерал окрашивается в бледнозеленый цвет. Р. А.

25449. Некоторые замечания о точности химических анализов минералов. **Ней** (A further note on the presentation of chemical analyses of minerals. Hey Max H.), Mineral Mag., 1954, **30**, № 227, 481—497 (англ.)

Обсуждены величины ошибок, имеющих место при хим. анализе. При этом учитываются как ошибки разделения, так и ошибки определения элементов, влияние ошибок, сделанных при определении одного элемента на точность определения другого. Анализ ошибок проведен на примере хим. анализа нигерита и корнерупина. Даны ф-лы, позволяющие оценить эти ошибки как в определении отдельных элементов или любой группы элементов, так и общую ошибку анализа. Л. К.

25450. К вопросу об изменении спектров некоторых органических красителей при фиксации их катионов на поверхности глинистых минералов. **Халифазаде Ч. М.**, Изв. АН АзССР, 1955, № 7, 79—86 (рез. азерб.)

Сообщается о результатах применения метода Н. Е. Веденеевой в условиях Азербайджана. Изучались р-ции голубого метилена и других красителей с некоторыми каолинитами и гильаби. Установлено, что не катионный обмен, а возникновение ионных или неионных связей при фиксации катионов органич. молекул на поверхности субмикроскопич. граней играет

главную роль в изменении спектра красителей. Таким образом, окраска не определяется щелочностью среды, а зависит от природы катиона. Оказалось, что ионы K^+, NH_4^+, H^+ являются эффективными, а Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} неэффективными. Ю. Т.

25451. **Геохимия швейцарских лав. Амштуц** (Geochemistry of swiss laves. Amstutz G. C.), Geochim. and cosmochim. acta, 1953, **3**, № 4, 157—168 (англ.)

В двух образцах кварцевых порфиров (I) и 5 образцах спилитов (II) определены хим. путем: SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, FeO, MnO, MgO, CaO, Na_2O, K_2O, TiO_2, P_2O_5, H_2O^+, H_2O^- и CO_2; спектральным путем: Li_2O, Na_2O, K_2O, Rb_2O, Cs_2O_3, Sc_2O_3, V_2O_5, V_2O_3, Cr_2O_3, CsO, NiO, CuO, Ga_2O_3, SrO, ZrO_2, BaO и PbO. Главным отличительным признаком этих типов пород является отношение щелочей: $K > Na$ у I и $K \ll Na$ у II. Кол-во Li_2O составляет 26 и 45 у I и 40—100 *г/т* у II. В отличие от него Rb_2O более тяготеет к K_2O, и его конц-ия повышается от II (10—250) к I (365—490 *г/т*). Отношение $K_2O : Rb_2O$ в среднем равно 100. Cs_2O (5 *г/т*) обнаружен только в одном образце I, наиболее богатом Rb (490 *г/т* Rb_2O). Наряду с щелочами бросается в глаза резкое несоответствие в содержании SrO : :50 *г/т* в I и 100—500 *г/т* в II. Отмечается некоторый параллелизм в содержании Al и Ga. Отклонение от обычного порядка конц-ии Ga_2O_3 (16,5—27,6 *г/т*) имеет место только в одном из образцов II, содержащем 11,67% Fe_2O_3 и относительно бедным SiO_2 (60,56%), Al_2O_3 (14,82%) и Ga_2O_3 (8,8 *г/т*). Кол-во Sc_2O_3, обнаруживающего некоторую связь с MgO, изменяется от 21,8—23 в I до 52—75 *г/т* в II. Также изменяется и кол-во Cr_2O_3 (от 27,3—35,5 до 55,5—225). V, Co и Ni, отсутствующие в I, дают в II следующие цифры конц-ии: V_2O_3 129—506, Cs_2O_3 до 31, CoO 29,1, NiO 18,7—112 *г/т*. Кол-ва BaO, ZrO_2, PbO и CuO в I и II колеблются соответственно: 30—1000, 83,5—297, 6,5—15 и 4,25—20,3 *г/т* без видимых закономерностей. Г. В.

25452. **Петрохимические особенности пород Таннуольского интрузивного комплекса. Пинус Г. В.,** Докл. АН СССР, 1955, **104**, № 2, 306—309

В составе Таннуольского интрузивного комплекса, расположенного в Центральной и Восточной Туве, присутствуют: граниты, гранодиориты, кварцевые диориты, габбро, оливиновые габбро, оливиновые нориты и пироксениты. Породы первой фазы интрузии (гранодиориты) отличаются повышенным содержанием полевошпатовой извести, породы второй фазы (граниты) пересыщены глиноземом и содержат щелочи в умеренном кол-ве. В целом породы Таннуольского комплекса относятся к известково-щелочному типу, характерному для мобильных геосинклинальных зон. Увеличение щелочности происходит за счет K и сопровождается параллельным обогащением SiO_2. Н. У.

25453. **Официальное открытие уранового рудника Радиум-Хилл** (Radium Hill uranium project officially opened), Chem. Engng and Mining Rev., 1954, **47**, № 3, 92—95 (англ.)

Сообщается об официальном открытии 10-го сентября уранового рудника Радиум-Хилл в Южной Австралии. Рудное тело представляет собой рудную жилу, падающую под углом от 30° до 70° и до 17 футов шириной. Средняя мощность ~4 футов. Руда включает типичные крупнозернистые агрегаты тяжелых черных минералов: давидит, ильменит, рутил, магнетит, гематит, пирит и т. д. Уран присутствует в минерале давидите, содержащем до 9% U_3O_8. Минерал содержит также 50% TiO_2, ~30% Fe_2O_3, ~8% редких земель и незначительное кол-во Cr и V. Л. К.

25454. **К вопросу о роли коллоидных растворов в образовании высокотемпературных руд. Жилинский Г. Б.,** Казах. ССР, гылым акад. хабарлары, Изв. АН КазССР, сер. геол., 1955, № 19, 66—75 (рез. казах.)

Подчеркивается факт присутствия колломорфных структур и других признаков колл. происхождения руд в высокотемпературных месторождениях глубинной зоны, связанной с каледонским и варисским вулканизмом. Описывается и иллюстрируется случай образования зонального кристалла касситерита вокруг колломорфного ядра. Зарождение зерна началось в колл. среде с отложения характерных концентрически-зональных колломорфных образований. Эти образования касситерита затем в течение рудного процесса были раздроблены и дальнейшее выпадение касситерита из р-ра происходило путем кристаллизации вокруг частиц деревянистого касситерита. Одновременно с кристаллизацией SnO_2 происходила и раскристаллизация деревянистого касситерита. Наблюдаемая в краевых частях некоторых кристаллов касситерита концентрически-волнистая структура объясняется как реликт колломорфной структуры. В качестве признака кристаллизации касситерита из колл. р-ров приводится также округлая форма зерен касситерита и их концентрически-поясовое строение. А. Г.

25455. **Опыт классификации серебро-свинцово-цинковых рудных месторождений. Захаров Е. Е.,** Тр. Моск. геол. развед. ин-та, 1955, **28**, 70—91

Предлагаемая классификация делит все Ag-Pb-Zn-месторождения на 4 генетич. типа: 1) послемагматический, включающий группы, генетически связанные с неглубокими кислыми интрузивами и эффузивами мезо-кайнозойского возраста и с интрузиями гранодиоритов преимущественно палеозойского возраста; 2) выветривания; 3) осадочный и 4) метаморфический. Исходя из парагенетич. особенностей и характера вмещающих пород, все типы делятся на 14 рудных формаций. В статье дана краткая характеристика каждой формации. Г. Н.

25456. **Вопрос классификации рудных залежей на геотектонической базе. Яскульский** (Zagadnienie klasyfikacji złóz kruszcowych na podstawie geotektonicznej. Jaskólski Stanisław), Przegl. geol., 1954, **1**, № 4, 121—125 (польск.)

Описываются принципы современной системы классификации рудных залежей и теория Шнейдергона (Schneiderhöhn H. Genetische Lagerstaettengliederung auf geotektonischer Grundlage. Neues Jahrb. Mineralogie. Monatsh., 1952, № 2, 3). Sommer S. A.

25457. **О температурных условиях образования одного свинцово-цинкового месторождения. Лесняк В. Ф.,** Наук. зап. Львівськ. ун-ту, 1954, **31**, № 7, 132—143

В кварцево-карбонатной рудной жиле, приуроченной к зоне дробления в древних гранитоидах и кератофирах Северного Кавказа, произведено термометрич. изучение включений минералообразующей среды в кварце, цинковой обманке и кальците. На основании полученных данных история формирования месторождения принимает следующий вид: I стадия (т-ра 240—180°): почти мономинеральный кварц с небольшой вкрапленностью пирита. Подвижки. II стадия (205—165°): кварц, кальцит, сфалерит, галенит, пирит, пирротин, арсенопирит и др. Подвижки. III стадия (165—155°): те же минералы. Снижение т-ры до 120—125°. Подвижки. IV, сравнительно короткая стадия: кальцит, кварц, сульфиды Zn, Pb, Fe, Cu и др.; постепенное обогащение р-ров бикарбонатом Ca; т-ра быстро падает от 175—180° до 140—150°. Небольшие подвижки. Дальнейшее понижение т-ры. V стадия (120—110° и ниже): розовый кальцит, немного кварца

и сульфидов, самородный As. Наибольшее выделение сульфидов происходило при смене кремнистых р-ров бикарбонатным (170—110°). Цинковая обманка выделялась на всем протяжении гидротермального процесса, за исключением I стадии, при этом темнокоричневые ее разности характерны для более высоких т-р, чем светлокоричневые и желтые. Процесс всего минералообразования из эндогенных р-ров происходил на месторождении при т-ре от 240 до 70—60°. Максим. поправка на давление при вскрыше пород лейаса 1,5 *км* не превышает 30°. Автор относит месторождение к низкотемпературному типу, расходясь в этом с мнением предыдущих исследователей. Г. В.

25458. Генетические особенности месторождения Мурджик в Центральном Казахстане. Смирняков Н. В., Казах. ССР, гылым акад. хабарлары, Изв. АН КазССР, сер. геол., 1955, № 19, 88—100 (рез. казах.)

Рудоносная свита фамена характеризуется пестрым составом прибрежных мелководных фаций. К горизонту, сложенному пачкой известняков и глинисто-мергелистых пород, приурочены пластообразные залежи марганцевых руд. По минералогич. и хим. составу руд устанавливается зональность, обусловленная процессами окисления и физ.-хим. условиями рудоотложения. Зона окисления с подзонами: 1) древнего (мезозойского) и 2) наложенного (вплоть до современного) молодого окисления, распространяется на глубину 120—140 *м*; из рудных минералов наиболее распространен пиролюзит, в небольшом кол-ве встречаются псиломелан, вернадит и, редко, браунит. Ниже расположена зона первичного оруденения, где преобладающим минералом является манганит. В низах зоны (180—200 *м*) в рудах появляется манганокальцит, а еще ниже следует ожидать развитие карбонатных руд. Руды зоны окисления обогащены Mn, Fe, SiO_2 и обеднены CaO, по сравнению с рудами первичного оруденения. Первоисточником Mn были эффузивные толщи докембрия, силура и девона; Mn в растворенном виде сносился в заливы фаменского моря и выпадал при коагуляции колл. р-ров в придельтовых водах. Ф. В.

25459. Зона выщелачивания под сланцевой толщей Чаттануга в Теннесси и Кентукки. Милтон, Конант, Суонсон (Sub-Chattanooga residuum in Tennessee and Kentucky. Milton Charles, Conant Louis C., Swanson Vernon E.), Bull. Geol. Soc. America, 1955, **66**, № 7, 805—810 (англ.)

В контакте сланцевой толщи Чаттануга и подстилающих известняков, местами доломитизированных, прослеживается глинистая зона, образованная в результате сернокислого выщелачивания известняка. H_2SO_4 выделялась при окислении пирита, вкрапленного в сланцах. По мере удаления от контакта интенсивность воздействия сернокислых р-ров на известняк понижается. В сланцах по контакту присутствуют различные сульфаты (копиапит, кокимбит, галотрихит, гипс и др.). Впервые в США здесь встречен базалюминит (водный сульфат Al). И. К.

25460. Некоторые причины неполной выщелачиваемости гиббситовых бокситов. Бенеславский С. И., Докл. АН СССР, 1954, **95**, № 5. 1077—1080

Основываясь на данных минералогии и петрографии, автор приходит к выводу, что причиной неполной выщелачиваемости гиббситовых бокситов при т-ре 105° является присутствие в них различных кол-в моногидрата глинозема (в основном, бемита), а также окиси алюминия в аморфном виде и в форме корунда. Отмечается, что наличие в бокситах моногидратов глинозема не обязательно является следствием метаморфизма. Вполне возможно прямое образование бемита и, вероятно, диаспора за счет старения алюмогеля в условиях нормальных т-ры и давления. Образование корунда, повидимому, также обязано этому процессу. Приводятся данные по рентгеноструктурному, хим. и термич. анализу гиббситовых бокситов из Украины, Среднего Урала, Сибири и Северного Казахстана. Ю. Т.

25461. О процессах окисления фосфатов железа в гранитных пегматитах. Гинзбург А. И., Труды Минерал. музея АН СССР, 1954, вып. 6, 49—70

Появление тех или иных фосфатов в зоне окисления зависит от ряда обстоятельств: 1) состава первичных фосфатов, при окислении которых возникают гипергенные фосфаты различного состава; 2) наличия в пегматитах значительного кол-ва сульфидов, способствующих образованию в пегматитах зоны окисления; 3) состава сульфидов, встречающихся в ассоциациях с фосфатами Fe и Mn; 4) наличия в пегматитах в ассоциации с сульфидами большего кол-ва фторсодержащих минералов, при окислении которых возникает плавиковая к-та, вызывающая появление вторичных фторидов; 5) состава поверхностных вод; 6) интенсивности проявления процессов окисления, зависящей главным образом от климатич. условий. Окисление Fe в фосфатах сопровождается выносом некоторых катионов (щелочей) или привносом добавочных анионов. Предлагается методика пересчета хим. анализов фосфатов. Для некоторых минералов сложного состава, прежние громоздкие ф-лы которых вызывают сомнение, предлагаются следующие ф-лы: ландезит $(Mn, Mg, Ca)_5Fe_2^{3+}[PO_4]_4(OH)_4 \cdot 5H_2O$, берманит $(Mn, Mg, Ca)_5 (Mn, Fe^{3+})_7[PO_4]_8(OH)_7 \cdot 16H_2O$, оксичильдренит $(Mn, Ca, Mg)^{2+}(Fe, Mn)_3^{3+}Al_4[PO_4]_4(OH)_{11} \cdot H_2O$. Л. Б.

25462. Об условиях образования фосфоритоносных оболовых песчаников Ленинградской области. Курман И. М., Тр. Гос. н.-и. ин-та горно-хим. сырья, 1955, вып. 2, 69—87

Нижнесилурийские оболовые песчаники состоят из кварцевого песка и фосфатизованных раковин брахиопод (облоид) с подчиненными кол-вами карбонатов, полевых шпатов, окислов Fe, турмалина и др. Фосфатный материал биогенного происхождения, о чем свидетельствует постоянный хим. состав раковин из различных частей оболовой толщи по данным 4 анализов: P_2O_5 35,60—36,60; CaO 49,49—55,33; MgO 0,72—1,15; F 2,61—2,83, нерастворимый остаток 0,80—1,00%. Спектральный анализ чистых фосфатных раковин показал: Fe, P, Ca оч. сильные линии; Si, Al, Mg сильные; Mn, Na, Ba, Sr — средние; Cr, Pb слабые; Cu, Zn, Mo, Be, Sn оч. слабые. Фосфатный материал раковин, по рентгеноструктурным данным, представлен фтор-апатитом, наряду с которым присутствует еще один неопределенный фосфат. Процессы диагенеза выразились в перекристаллизации и незначительной миграции фосфатного в-ва, а также пиритизации и ожелезнении. Автор делает вывод о формировании оболовой толщи в обширном, несколько вытянутом, неглубоком морском бассейне. Д. К.

25463. О минералогии фосфоритовых месторождений Приднестровья. Фурман Е. П., Вопр. минералогии осадочных образований, 1954, кн. 1, 58—116

Наряду с освещением литературного материала, автор приводит новые данные по микроскопич., хим., люминесцентно-битуминологич., рентгеновскому и термич. изучению коренных и переотложенных фосфоритов из двух фосфоритоносных районов Приднестровья: в Станиславской области (сеноманские отложения) и в юго-восточной части Подолии (отложения кембросилура). Сеноманские фосфориты содержат в фосфатной массе кварц, глауконит, полевой шпат, кальцит,

окислы Fe, пирит, гипс, мусковит, биотит, гранат и циркон; кембро-силурийские фосфориты — кальцит, кварц, каолин, окислы Fe и галенит По составу изученные коренные фосфориты представлены фторапатитом (P_2O_5 27,78—39,58%, CaO 44,37—52,50%, F 2,28—3,35%, H_2O 0,60—1,65%; 0,45—5,80% CO_2 отнесены за счет механич. примеси кальцита). В период пребывания фосфоритовых конкреций в сеноманском море происходило замещение фтора группой (OH) и превращение фторапатита в гидроксилапатит. Автор приводит данные анализа кристалликов фосфата из внутренних полостей переотложенных конкреций («подолит» В. Н. Чирвинского). P_2O_5 41,40, Al_2O_3 0,40, Fe_2O_3 1,40, CaO 54,55, F 0,36, Cl 0,30, H_2O^+ 1,60, CO_2 не обнаружен, нерастворимый остаток 0,5, сумма с поправкой на Cl и F 99,72%. Кристаллохимич. ф-ла минерала: $(Ca_{4,91}Fe_{0,08}Al_{0,04})_{5,03}(OH_{0,88}F_{0,09}Cl_{0,04})_{1,01}[P_{2,94}O_{12}]$. Таким образом, «подолит» является в действительности обыкновенным гидроксилапатитом. Г. В.

25464. **О составе и происхождении газов угольных месторождений. Кравцов А. И., Соколов В. А., Элинсон М. М.**, Тр. Моск. геол.-развед. ин-та, 1955, **28**, 7—14

Приводятся данные по содержанию газов в углях и вмещающих породах и обсуждаются возможные способы их происхождения. По составу газов в угольных месторождениях выделяются зоны (сверху вниз): азотно-углекислая, азотная, метано-азотная и метановая, между которыми нельзя провести резких границ. Главным газообразным компонентом, образующимся в процессе метаморфизма углей, является CH_4. Ближе к поверхности, в зоне газового выветривания угольных пластов, CH_4 замещается N_2 и CO_2. Происхождение тяжелых газообразных углеводородов, обнаруженных в ряде случаев в угольных газах, объясняется разложением нефтематеринских в-в, содержавшихся в начальном в-ве угля. В некоторых случаях присутствие тяжелых углеводородов может быть связано с воздействием на породы высоких т-р, расплавленных магматич. пород. Происхождение H_2, встречающегося в угольных газах; пока не вполне ясно. На этот счет высказываются следующие предположения: 1) биохим. образование H_2 бактериями, 2) образование H_2 при метаморфизме углей и 3) образование H_2 при действии радиоактивных излучений на в-ва, в частности на воду. Наличие He в угольных газах косвенно свидетельствует о радиоактивных процессах. Ю. Т.

25465. **Коллоидно-дисперсные минералы и температуры образования антрацитов Донецкого бассейна. Седлецкий И. Д., Джумайло В. И** (Колоїдно-дисперсні мінерали і температури утворення антрацитi в Донецького басейну. Седлецький І. Д., Джумайло В. І.) Геологічний ж., 1954, **14**, № 1, 58—70 (укр.; рез. русс.)

Впервые экспериментально изучены коллоидно-дисперсные минералы, залегающие совместно с каменным углем, весьма чувствительные к колебаниям т-ры и давления. Образцы песчано-глинистых пород были взяты из разреза среднего карбона (свиты C^5_2, C^6_2 и C^7_2) месторождений Донбасса. Применив рентгеноскопич., термич., электронномикроскопич., оптикомикроскопич. методы, в указанных породах были определены: иллит, каолинит, монтмориллонит и дисперсный кварц. Экспериментально установлено, что при нагреве каолинита выше 500°, дисперсного кварца 575°, монтмориллонита 775° — они изменяются вследствие разрушения их кристаллич. решетки. Если каолинит может сохраняться лишь при т-ре $<500°$, то и залегающий совместно с ним антрацит образовался также при т-ре $<500°$, а не 600—1000°, как это отмечалось ранее многими исследователями. М. К.

25466. **Месторождения отбеливающих глин в районе плато Садерс-Дифайянс в графстве Навахо, штат Аризона. Кирш, Келлер** (Bleaching clay deposits, Sanders-Defiance plateau district, Navajo country, Arizona. Kiersch Geo A., Keller W. D.), Econ. Geol., 1955, **50**, № 5, 469—494 (англ.)

Описание месторождений Ca-монтмориллонитовых глин, образовавшихся при выветривании вулканич. пепла. Особое внимание уделено структурным и хим. превращениям в ходе процесса выветривания. Хим. изменения заключались в выносе Si, K, Na и накоплении Mg и Ca; кол-во H_2O увеличилось почти вдвое. Н. У.

25467. **О происхождении пирита в Сулье (департамент Гар, Франция). Бернар** (Sur l'origine du mineral de pyrite du Soulier (Gard.) Bernard André), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 2, 228—231 (франц.)

Небольшое месторождение пиритных руд (пирит, сульфиды Zn, Pb и др.) находится на юго-восточной границе триасового осадочного бассейна. Условия седиментации, соответствующие глубоководной зоне в триасовой лагуне, подтверждают гипотезу об осадочном диагенетич. происхождении пирита. В. К.

25468. **Минералогические и механические анализы зон выветривания валунных иллинойских глин в штате Индиана. Грейвенор** (Mineralogical and size analysis of weathering zones on illinoian till in Indiana. Gravenor Conrad P.), Amer. J, Sci., 1954, **252**, № 3, 159—171 (англ.)

На основании изучения проб из 3 разрезов выделено 5 зон, характеризующих различные стадии выветривания: 1) поверхностная — почва и лёсс, 2) сильновыветренная, содержащая стойкие гальки, 3) выщелоченная, 4) окисленная и 5) неизмененный ледниковый нанос. Наиболее устойчивы при выветривании: циркон, силлиманит, турмалин, ставролит, кианит, биотит, рутил; сравнительно устойчивы — амфиболы, пироксены, сфен, эпидот; неустойчив — апатит. Среди минералов фракции глин преобладает иллит; каолинит, монтмориллонит и кварц присутствуют в меньшем кол-ве. Р. А.

25469. **Геологическое приложение определения растворимых в лимонной кислоте металлов в аллювии. Хокс, Блум** (Geologic application of a test for citrate-soluble metals in alluvium. Hawkes Herbert E., Bloom Harold), Science, 1955 **122**, № 3158, 77—78 (англ.)

Рекомендуется в качестве поискового метода определения в речных наносах содержания растворимых в лимонной к-те металлов (Zn, Pb, Cu). При проведении подобных исследований в Канаде авторы обнаружили повышенное содержание экстрагируемых металлов в речных наносах на расстоянии ~6 *км* (в одном случае до 82 *км*) вниз по течению от месторождений тяжелых металлов. В. К.

25470. **Научно-исследовательский центр по геохимии и минералогии. Каробби** (Centro di studio per la geochimica e la mineralogia. Attività svolta negli anni 1951—52 e, 1952—53. Carobbi Guido), Ricerca scient., 1954, **24**, № 7, 1423—1428 (итал.; рез. франц., англ., нем.)

Информация о деятельности Геохим. центра при Национальном совете науки (Италия) за период 1951—1952 и 1952—1953 гг. Г. В.

25471. **Статистические методы в применении к геохимии. Шоу, Банкьер** (Statistical methods applied to geochemistry. Shaw D. M., Bankier J. D.), Geochim. et cosmochim. acta, 1954, **5**, № 3, 111—123 (англ.)

Рассмотрены статистич. методы в применении к трем важнейшим операциям: отбору проб, анализу образцов и сравнению результатов. Наиболее эффективно применение статистич. «метода наименьших квадратов» при спектральном анализе, позволяющем иметь ряд параллельных определений. Описаны также методы сравнения данных различных анализов и приведено несколько примеров, иллюстрирующих эти методы. Ю. Т.

25472. **Роль геохимии в поисках рудных месторождений. Уоррен, Делаво** (Geochemistry in minefinding. Warren Harry V., Delavault R. E.), West. Miner and Oil Rev., 1955, **28**, № 3, 35—39 (англ.)

Популярная статья. Рассмотрены условия образования ореолов рассеяния некоторых элементов в воде, почве и растениях с использованием их для открытия рудных тел. Описан способ повышения чувствительности дитизонового метода определения металлов в воде. Д. К.

25473. **Состав взвеси Берингова моря по данным спектрального анализа. Лизунов Н. В., Лисицын А. П.,** Докл. АН СССР, 1955, **104**, № 4, 593—596

Институтом океанологии АН СССР собраны в 1950—1953 гг. пробы взвеси морской воды на мембранных ультрафильтрах № 3 с размером пор ~0,7 μ. Среднее кол-во взвеси на поверхности Берингова моря в *г/м*^{3} на сухое в-во: в районах, охваченных «цветением» фитопланктона, 7—8, а в районах без «цветения», 2—3. Фильтры с отфильтрованной взвесью обрабатывались в платиновых тиглях H_2SO_4 и прокаливались в муфельной печи при 400°. Анализ полученной золы проводился с помощью спектрографа ИСП-22. Возбуждение спектра осуществлялось дугой постоянного тока (10*а*, 220*в*). Интенсивность линий определялась на глаз по 10-балльной шкале на следующие элементы: Li, Be, Mg, Al, Si, P, Ca, Se, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Sr, Zr, Nb, Mo, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, Ba, Ta, W, Au, Tl, Pb, Bi. Приведены данные, характеризующие изменения конц-ии этих элементов в зависимости от места и времени взятия проб. Обнаружено, что некоторые элементы (Fe, Mn, P, Ca, Mg, Al, V, Ti, Cu, Zn, Cr, Ni) встречаются в повышенных кол-вах в выносах рек, другие (Pb, Ag, Sn, Ba, Sr) тяготеют к определенным участкам побережья, третьи (Si, Ca, Ti, Fe, P, Mn) тесно связаны с развитием планктонных организмов. Ю. Б.

25474. **Роль морской зыби в рассеивании тонких материалов и их седиментации. Дрейфус** (Le rôle de la houle dans la dispersion des matériaux fins et ses conséquences concernant la sédimentation. Dreyfuss Maurice), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 4, 430—431 (франц.)

В море, благодаря наличию морской зыби и волн, наблюдается турбулентная зона вблизи поверхности воды. Тонкие материалы, приносимые в обилии реками, попадают в турбулентную поверхностную зону и поддерживаются в суспензии достаточно долго, что обеспечивает (перемещением массы воды) распределение их на больших пространствах. В. К.

25475. **Геологические условия формирования минерализованных подземных вод и их номенклатура. Толстой М. П.,** Гидрохим. материалы, 1955, **24**, 93—95

В нефтяных месторождениях встречаются пласты, в которых сохранились древние воды морского происхождения. Они характеризуются высокой минерализацией — до 250 *г/л*, отсутствием сульфатов, большим содержанием Cl, Br, J, иногда нафтеновых к-т. Отношение Cl/Br близкое к морским водам, т. е. 200—500. По условиям залегания эти воды автором подразделяются на: 1) седиментационные — синхронные возрасту вмещающих пород, 2) погребенные — моложе возраста вмещающих пород, 3) унаследованные — древнее водовмещающих пород. Формирование минерализованных подземных вод морского происхождения имеет несколько этапов: 1) седиментационно-диагенетический, 2) эрозионный, 3) этап нарушения человеком природного режима залежи. М. К.

25476. **Гидрохимическая система природных вод. Овчинников А. М.,** Вопр. курортол., физиотерапии и лечеб. физ. культуры, 1955, № 1, 31—39

Предложенная графич. схема систематизации анализов подземных вод, основанная прежде всего на учете их газового состава, состоит из трех наложенных друг на друга квадратов, построенных сходно с квадратом Толстихина: по горизонтали нанесено (в экв %) изменение содержания Na(+K) и Ca(+Mg), по вертикали — Cl и $SO_4 + HCO_3$. Верхний квадрат заключает воды с газами окислительной обстановки (газы из воздуха), средний — воды с газами восстановительной обстановки (газы биохим. происхождения), нижний — воды с газами метаморфич. происхождения (газирующие преимущественно углекислотой в областях молодого вулканизма и очагов магматич. интрузий). Диагональ в каждом квадрате разграничивает воды с отношением rNa : rCl > 1 и rNa : rCl < 1 (выше диагонали — воды с повышенным содержанием гидрокарбоната и сульфата натрия, ниже диагонали — воды с наличием хлоридов кальция и магния). Дополнительные диагонали позволяют выделить по хим. составу 8 классов вод для каждой обстановки. Для правильной характеристики хим. состава подземных вод рекомендуется следующий порядок написания ее ф-лы: содержание повышенного кол-ва специфич. элемента, придающего индивидуальное отличие данной воде (Fe, F и др.); содержание растворенных и свободно выделяющихся газов, причем специфич. газы (Rn, He, H_2S) пишутся первыми; общая минерализация (в *г* на 1 *л* или на 1 *кг*), анионный состав вверху, катионный внизу псевдодроби (показываются все 6 ионов в экв. % от 100% катионов и анионов в отдельности); т-ра; pH; дебит (в случае необходимости); некоторые характерные коэфф. (rNa : rCl и др.). В. К.

25477. **Распространенность кислорода O^{18} в пресной воде. Дансгор** (Oxygen-18 abundance in fresh water. Dansgaard Willi), Nature, 1954, **174**, № 4422, 234—235 (англ.)

Произведен масс-спектрометрич. анализ распространенности O^{18} в 10 образцах пресной воды, отобранной из мест с различными климатич. условиями. Установлено, что распространенность O^{18} уменьшается при переходе к более холодным областям. Измерения 106 образцов из Копенгагена, отобранных в течение апреля 1953 г. по апрель 1954 г., показали заметное сезонное колебание в распространенности O^{18}. Отклонения от стандарта составляли $+10{,}3 \cdot 10^{-4}$ ат. % в июле и $-5{,}8 \cdot 10^{-4}$ ат. % в феврале. Дана ф-ла, описывающая зависимость изменения конц-ии H_2O^{18} от т-ры конденсации пара. Л. К.

25478. **Определение короткоживущих продуктов распада радона в природных водах. Курода, Йокояма** (Determination of the short-lived decay products of radon in natural waters. Kuroda P. K., Yokoyama Yuji), Analyt. Chem., 1954, **26**, № 9, 1509—1511 (англ.)

Произведенное определение короткоживущих продуктов распада Rn дождевых вод показало, что радиоактивность вод обусловлена продуктами распада Rn, а не самим радоном. Выпаривали определенную долю исследуемых вод (при конц-ии выше 10^{-9} *кюри/л*), либо в соосаждении активности с PbS (с добавлением неактивного носителя) (при конц. ниже 10^{-9} *кюри/л*).

Полученные осадки измерялись на электроскопе типа Лаурентсена на Г.-М.-счетчике, а также на фонтактоскопе. Для дождевых вод, собранных в Файетвилле, установлен большой избыток продуктов распада. Период полураспада радиоактивности дождевой воды здесь равен 30 мин. В водах горячих источников Масутоми (Япония) наблюдается недостаток короткоживущих продуктов распада. Исследование вод горячих источников Национального парка показало, что имеется незначительный избыток продуктов распада над содержанием Rn. Л. К.

25479. **Гидрохимическая характеристика прудов засушливых районов Ростовской области. Веселовский Н. В., Головков М. П., Тарасов М. Н.,** Гидрохим. материалы, 1954, **22,** 23—44

Исследовались пробы воды, отобранные летом 1950 г. из 186 прудов засушливых районов Ростовской области. По ионному составу воды к сульфатному классу относится 58,6% прудов с минерализацией (М) в *мг/л*: 447—20100 (в среднем 4080); к хлоридно-сульфатному классу 14,0% прудов с М 1200—21 300 (в среднем 5020) *мг/л*; к хлоридному классу 14,5% прудов с М 1200—21 300 (в среднем 6800) *мг/л*; к гидрокарбонатному классу 10,8% прудов с М (для 18 из 20 прудов) 184—595 (в среднем 348) *мг/л* (остальные два пруда имеют М 1180 и 2050 *мг/л*). Наиболее распространен второй тип воды — группы натрия (по классификации Алекина). Вода 77,8% прудов имеет общую жесткость >9 *мг-экв*; вода 75,9% прудов имеет окисляемость 6—15 *мг* O_2 на 1 *л*. Пруды с водой гидрокарбонатного класса рассеяны по всей территории. Величина отношения Cl^-: SO_4^{2-} возрастает при переходе прудов от повышенных участков рельефа к пониженным — в результате метаморфизации солевого состава воды. Для ряда прудов, изученных в 1951—1952 гг. , прослежены сезонные изменения содержания главнейших ионов, минерализации (суммы ионов), биогенных элементов (N и P), pH, растворенных O_2 и CO_2. В. К.

25480. **Зависимость между концентрацией водородных ионов в речных водах и уровнем воды в реках. Иванова** (Зависимост между концентрацията на водородните йони на речните води и оттока на реките. Иванова Н.), Хидрология и метеорология, 1953, № 5, 17—22 (болг.)

В 1952—53 гг. проведен хим. анализ содержания ионов в речных водах и определены pH в пробах, взятых из разных пунктов трех рек: Искр, Марица, Струма. Показано, что pH зависит не только от кол-ва растворенных электролитов, но и от уровня воды в реке, который изменяется посезонно. На кривых изменения pH речной воды в течение года обнаруживаются два минимума, приходящихся на периоды весеннего и осеннего обильного притока воды в реках, а зимнему и летнему периоду маловодья соответствуют два максимума. Т. К.

25481. **Химический анализ минеральной воды в Баньи-ди-Эгардо. Кадробби** (Analisi chimica dell'acqua minerale dei Bagni di Egardo. Cadrobbi Bruno), Boll. Lab. chim. provinc., 1955, **6,** № 1, 1—2 (итал.)

Дебит источника имеет сезонный характер (действует от июня до сентября). Новейшие анализы показали некоторые расхождения с более ранними (1929 г.) — уменьшение кол-ва сухого остатка и содержания иона Cl^-, увеличение радиоактивности; предполагается, что это происходит от сезонной деятельности источника и возможной инфильтрации поверхностных вод. Кроме ионов K^+, Na^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, в воде содержатся ионы F^- (0,384 *мг / л*) и миним. следы NH_4^+, NO_2^-, NO_3^- и PO_4^{3-} . Т-ра воды 12,8°; pH 7,2; радиоактивность 4,7 (в единицах Махе). Классификация: среднеминеральный, радиоактивный, щелочной, слегка сернистый. Н. Х.

25482. **Минеральный источник «Дандерс» в Форни — Авольтри (Карния, Италия). Сандри** (L'acqua minerale «Danders» di Forni Avoltri (Carnia). Sandri Giovanni), Boll. lab. chim. provinc., 1954, **5,** № 4, 108—110 (итал.)

Т-ра воды 8,6°; pH 7,3; радиоактивность 0,36 (единицы Махе). Плотный остаток при 180° 1,7028 *г / л*; растворенные газы (*мл / л* при 0° и 760 *мм*); CO_2 14; N_2 18,2. Ионы (*г / л*): K^+, Na^+, Fe^{2+}, Al^{3+} в тысячных долях, Ca^{2+} 0,486; Mg^{2+} 0,0611, SO_4^{2-} 1,115; HCO_3^- 0,2851; Cl^- 0,0592 NH_3, NO_3, NO_2, H_2S, O_2 отсутствуют. Вода имеет терапевтич. значение. Классификация: сульфато-щелочноземельная. Н. Х.

25483. **Олигоминеральная вода источника «Ранко» в Цуккаро-ди-Вальдуджа. Дурио** (L'acqua oligominerale della fonte «Ronco» in Zuccaro di Valduggia. Durio Emilio), Boll. Lab. chim. provinc., 1955, **6,** № 1, 8—10 (итал.)

Дебит 20 *л / мин.* Прокаленный остаток при 800° 0,01707 *г / л.* Т-ра 11°, pH = 6,1. Содержание Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, HCO_3^- , Cl^-, SiO_2 определяется тысячными долями *г / л* и менее. Классифицируется как олигоминеральная. Н. Х.

25484. **Химический анализ железистой минеральной воды близ Баньи-ди-Эгардо. Де Франческо** (Analisi chimica dell'acqua minerale ferruginosa presso i Bagni di Egardo. De Francesco Franco), Boll. Lab. chim. provinc., 1955, **6,** № **1,** 3 (итал.)

Источник не каптирован; по течению воды отлагаются выцветы типа охры. Т-ра 13,5°; pH 7,2; радиоактивность 8,8 (в единицах Махе). Вода содержит ионы K^+, Na^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Fe^{3+} (0,000525 *г / л*), Cl^-, F^-, SO_4^{2-} , HCO_3^- . Классификация: среднеминеральная, радиоактивная, двууглекислая, щелочная, слегка железистая. Н. Х.

25485. **Минеральные воды курорта Карловы Вары в Чехословакии. Овчинников А. М.,** Вопр. курортол., физиотерапии и лечеб. физкультуры, 1955, № 3, 66—71

Минеральные источники курорта Карловы Вары являются трещинными водами крупного гранитного массива. Предполагают, что воды поднимаются с глубины 2 *км* в зоне сбросов, приуроченной к контакту гранитов двух разновидностей (плотных и рыхлых). Наиболее близкие аналоги этих источников в СССР Джермук и Исти-Су. По хим. составу источники однотипны и относятся к горячим, углекислым, сульфатно-гидрокарбонатным натриевым водам, один из них отличается повышенной радиоактивностью. В главном источнике (Шпруделе) содержится в *мг/л*: Li 3,3; NH_4 0,1; K 104,2; Na 1,718; Mg 46,5; Ca 102,5; Sr, 0,3; Fe 0,1; Cl 617; Br 1,4; F 2,4; SO_4 1662, HPO_4 0,2, $HAsO_4$ 0,1; HCO_3 2100, HBO_2 3,9; H_2SiO_3 88,4, сухой остаток 5390, pH 7,65. Т-ра 73°. Дебит и хим. состав источников курорта остаются постоянными с небольшими колебаниями, по наблюдениям с 1869 г. М. Я.

25486. **Химический анализ воды источника Сакрамора (Римини). Гацци, Пьерини** (Analisi chimica e misure chimico-fisiche sull'acqua della sorgente «Sacramora» (Rimini), Gazzi Vittorio, Pierini Renato), Boll. lab. chim. provinc., 1954, **5,** № 1, 21—22 (итал.)

Спектральным анализом в источнике обнаружены следы Li, Ba, Sr, Fe, Cu. Сухой остаток воды (180°) — 0,378 *г/л*, pH 7,55. Растворенные газы (*см*³*/л* при 0°

и 760 *мм*): CO_2 31,4, O_2 3,8, N 16,4. Радиоактивность в единицах Махе 1,5. Т-ра воды 12°. По классификации Маротта и Сика вода источника относится к группе среднеминеральных, двууглекисло-сульфато-натриево-кальциево-магниевых. Издавна используется как лечебная. Н. Х.

25487. **Сравнительное химическое исследование двух групп теплых минеральных источников в Трапанезе.** **С е р и о** (Studio chimico comparativo tra due gruppi di sorgenti termominerali nel Trapanese. S e r i o C a l o g e r o), Riv. minerar. siciliana, 1954, 5, № 30, 251—257 (итал.)

Исследованы 2 группы минеральных источников западной Сицилии, расположенных друг от друга на расстоянии 24 *км*. Разница между источниками заключается в т-ре (31 и 46°), кол-ве сухого остатка: *1*) 0,6892; 0,7934, *2*) 2,1554, 1,9642 и хлоридов *1*) 0,0372; 0,0525, *2*) 0,469; 0,4074; содержание H_2S невелико, но в *2* оно больше. По т-ре источники разделяются на теплые среднеминерализованные и горячие минеральные; по составу — на серно-двууглекисло-щелочноземельные и серно-хлоридно-двууглекисло-щелочноземельные. Обе группы имеют терапевтич. значение. Н. Х.

25488. **Новый анализ серной воды Сан-Джорджо-д'Ангарано (Бассано-дель-Граппа).** **К а р р е т т а, Б а к к и н и** (Nuova analisi dell'acqua solfurea di S. Giorgio d'Angarana (Bassano del Grappa). **C a r r e t t a** U m b e r t o, B a c c h i n i G i a n n a n t o n i o), Ann. chimica, 1955, **45**, № 4-5, 413—418 (итал.)

Источник находится на правом берегу р. Бренты близ Венеции. Средний дебит 140,2 *л / час*; т-ра воды (11,2—15,7°) изменяется от т-ры воздуха; плотность $D_4^{20} = 1{,}0002$; pH 6,94; радиоактивность 1,38 *мμ кюри*. Хим. анализ (*г / л*): Ca^{2+} 0,116, Fe^{2+} 0,0001; содержание Na^+, K^+, Li^+, Mg^{2+}, Al^{3+} составляет промежуточные кол-ва; HCO_3^- 0,4122, Cl^- 0,1301, Br^- 0,0014, J^- 0,0002, SO_4^{2-} 0,0363, HS^- 0,0031, H_2S 0,0035. Следы Sr, Ba, Mn, Cu и F. Сравнение результатов анализа с 2 предыдущими (в 1853 и 1930 гг.) показывает, что характеристика воды не изменилась за 100 лет. Н. Х.

25489. **О влиянии pH на устойчивость некоторых фосфатов в водных растворах.** **Я г о в д и к В. В.** Изв. Днепропетр. горн. ин-та, 1955, **23**, 49—54

Исследована растворимость паравивианита (I) и анапаита (II) в зависимости от первоначального pH среды. Растворимость I достигает максимума как в кислой (pH 2—1), так и в щелочной (pH 12) среде с миним. растворимостью при pH 7. Кривая растворимости II близка к кривой I, с большей, однако, растворимостью II по сравнению с I при одинаковых значениях pH (особенно в кислой среде) и с минимумом перехода II в р-р в слабощел. среде (pH 8). В. К.

25490. **Физико-химический анализ воды артезианского колодца в Мадонна-дель-Боско (Новара).** **Д у р и о, А р м а н д о л а** (Analisi chimica e chimicofisica dell' acqua del pozzo dell'Ente Nazionale Risi in località Madonna del Bosco (Novara). D u r i o E m i l i o, A r m a n d o l a P a o l o), Boll. Lab. chim. provinc., 1955, **6**, № 1, 14—18 (итал.)

Глубина колодца 270 *м*; дебит 75 *л/мин*; pH = 8,3; вода имеет вкус и запах H_2S, быстро исчезающие при встряхивании. Кроме обычных солей, содержит растворенные соли гуминовых к-т, образующие 20% сухого остатка. Общее содержание органич. азота 0,35 *мг/л*. Средняя степень диссоциации ($\alpha k^{25} = 0{,}97$) показывает, что электропроводность воды при т-ре не ниже 25° соответствует полной ионизации растворенных электролитов. Из газов в растворенном состоянии содержатся N, инертные газы и O_2; свободная CO_2 отсутствует. Из ионов Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+} преобладают последние (0,0120 *г/л*); $C_{10}H_{20}O_6$ 0,0200 *г/л*. Бактериологич. анализ показал пригодность воды для питья. Вода характеризуется как олигоминеральная, серная, щелочная, богатая солями гуминовых к-т. Н. Х.

25491. **Анализ минерально-лечебной воды источника Санта-де-Лорца (Мурсиа).** **К а с а р е с** (Analisis de las aguas minero-medicinale de Fuen-Santa de Lorca (Murcia). C a s a r e s R.), An. bromatol., 1955, **7**, № 2, 57—65 (исп.; рез. англ.)

Т-ра воды 23,3°. Вкус горько-соленый; pH 6,86; радиоактивность 0,1186 *мμ кюри*. В воде преобладают NaCl и Na_2SO_4 (6,11103 и 3,38651 соответственно). Ca, Sr, Fe, Li, Mg, Mn, K, Na присутствуют в виде бикарбонатов. Сухой остаток 11,55950 *г/л*. Колич. анализ производился путем определения ионов общими методами и вычислением их возможных группировок. Вода классифицируется как сильно минерализованная, лечебная, серная, хлорированная, углекислая, натриево-магниевая. Н. Х.

25492. **Определение мышьяка в воде пятнисто-фильтрационными методом.** **Е р е м е н к о В. Я.** В сб.: Современные методы химического анализа природной воды. М., Изд-во АН СССР, 1955, 103—106

Метод основан на получении пятен окрашенного продукта взаимодействия AsH_3 с $HgBr_2$ на кружках рисовальной бумаги (КРБ), предварительно пропитанных и хранимых до употребления в 5%-ном спирт. р-ре $HgBr_2$. Определение проводят в спец. приборе, представляющем собой 200-*мл* плоскодонную колбу с вставленной в нее на шлифе стеклянной трубкой, имеющей в нижней части кольцевую перетяжку, на которую помещают стеклянные шарики и спираль из фильтровальной бумаги, смоченные р-ром $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$, подкисленным CH_3COOH. К этой трубке на шлифе присоединена другая стеклянная трубка, на верхнем конце которой укреплено гнездо, имеющее в верхней части центральное углубление, куда и закладывается воздушно-сухой КРБ. Перед определением As 5—6 таких приборов присоединяют к вакуумной линии и погружают в ванну с водой для охлаждения содержимого колб. В одну из колб наливают 100 *мл* исследуемого р-ра или природной воды, а в остальные по 100 *мл* стандартных р-ров. Во все колбы добавляют по 50 *мл* конц. HCl (очищенной от As перегонкой с $KClO_3$), по 1 *мл* разб. в 10 раз р-ра $SnCl_2$ и по 7 *г* очищенного Zn и быстро соединяют колбы с трубкой. Включают вакуумный насос для создания устойчивого тока H_2; выделение AsH_3 заканчивается в 30 мин. Приборы разбирают, КРБ вынимают из гнезд, обрабатывают 10%-ным р-ром KJ, промывают бидистилл., сушат между листами фильтровальной бумаги и сразу же производят визуальное или с помощью колориметра, или фотометра сравнение пятен, полученных от исследуемого и стандартного р-ров. При содержании As в пробе 0,01—0,7 *μг* абс. ошибка определения составляет 0,01 *μг*. При конц-ии As $>0{,}7$ *μг/л* р-р разбавлять, а при кон-ции $<0{,}2$ *μг/л* — упаривать, окислив предварительно As(3+) до As (5+) гипохлоритом. При определении As в природных водах объем пробы для анализа должен быть не $\leqslant 1$ *л*. А. Г.

25493. **Определение концентраций ионов брома и иода, основанное на ионообменном процессе.** **Х у х и я В. Л.** В сб.: Современные методы химического анализа природной воды. М., Изд-во АН СССР, 1955, 87—98

Метод основан на последовательном связывании ионов J^- и Br^- в колонках, заполненных диатомитом (I) с нанесенными на него AgBr и AgCl. Для нанесения на I (Кисатибское месторождение, ГрузССР) AgBr (AgCl) I измельчают до зерен размером 3—6 *мм*, обрабатывают при нагревании HNO_3 (1 : 5), тщательно про-

мывают горячей водой, сушат и прокаливают 2 часа при ~1000° и перед употреблением кипятят 3 мин. в 8%-ном р-ре $AgNO_3$; к смеси при энергичном перемешивании приливают р-р NaBr (NaCl) в кол-ве, несколько превышающем стехиометрическое. Р-р кипятят еще 2 мин., жидкость сливают и полученный обменниватель несколько раз декантируют водой до полного исчезновения мути. Готовый продукт хранят влажным в банке, покрытой черным лаком. Исследуемый на содержание J^- и Br^- р-р или природную воду пропускают последовательно со скоростью 2—3 *мл/мин* через 2 защищенные от света колонки, заполненные I, содержащим AgBr и AgCl соответственно, и предварительно промытые дистилл. водой до полного исчезновения мути в фильтрате. По окончании пропускания р-ра I количественно переносят с помощью 5—6 *мл* воды в 25-*мл* конич. колбы. В 1-й колбе иодиды, находящиеся на обменнивателе в виде AgJ, окисляют бромной водой в кислой среде до JO_3. Избыток Br_2 разрушают Na_2CO_3 и после фильтрации производят иодометрич. определение JO_3. Во второй колбе бромиды, находящиеся на обменнивателе в виде $AgBr_2$, окисляют гипохлоритом до BrO_3. Избыток Cl_2 разрушают и после фильтрации производят иодометрич. определение BrO_3. П. К.

25494. **Производственный метод определения фтора в воде и содержание фтора в водах Западной Германии.** **Гад, Фюрстенау** (Eine Betriebsmethode zur Bestimmung des Fluors im Wasser und Ermittlung des Fluorspiegels im westdeutschen Raum. Gad G., Fürstenau Edelgard), Gesundh.-Ingr, 1954, **75**, № 21—22, 352—356 (нем.)

Разработан простой колориметрич. метод определения F в воде с применением р-ров хлорокиси Zr в смеси HCl и H_2SO_4 и ализаринсульфокислого Na в воде, которые смешиваются перед определением. Метод позволяет определять F в пределах 0,02—1,7 *мг/л*. Серия стандартов готовится из р-ров $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ и K_2CrO_4 с фосфатным буфером (pH 2,5). При большом кол-ве посторонних в-в или при окрашенности воды необходимо производить отгонку F в виде кремнефтористоводородной к-ты с водяным паром. Определения F в водопроводной воде городов Зап. Германии показали его низкое содержание (кол-ва F >0,2 *мг/л* встречаются очень редко). В. К.

25495 Д. **Исследование соотношения изотопов тория, радия и урана в окаменелых костях.** **Мамбетов Д. М.** Автореф. дисс. канд. физ.-матем. н., Казахск. ун-т, Алма-Ата, 1955

См. также: Физ. св-ва минералов 24939, 26327, 26330, 26388. Структура и состав минералов, пород 24788, 24881, 24890, 24891, 24894, 24895, 24898, 24899, 24995, 24998, 25302, 25306, 25307, 25336, 26308. Анализ минералов, руд, почв и пород, природных вод 25415, 25416, 26567, 25902, 25934-25936, 25943, 25945, 25954, 25955, 25968, 25978-25980, 25983, 25987, 25988, 25991-25993, 25999, 26000, 26001. Новые минералы 24897, 24900. Распределение элементов в природн. объектах 26509, 26513, 26592. Гидрохимия 26514. Др. вопр. 24684, 24692, 24779, 24992, 25122, 26321, 27767.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

25496. **Исследование в области таутомерных соединений. XIX. О таутомерии дипиразолонил-*м*-нитрофенилметана.** **Порай-Кошиц А. Е., Порай-Кошиц Б. А., Липина Н. Г.,** Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 8, 1604—1609

Даны новые доказательства правильности высказанного ранее предположения (Порай-Кошиц А. Е., Маликова О. И., Штейнберг-Липина Н. Г., Сб. памяти А. Е. Порай-Кошица, 1949, 84) об енольной структуре белого (I) и кетонной структуре желтого (II) дипиразолонил-*м*-нитрофенилметанов, полученных при конденсации 1-фенил-3-метилпиразолона-5 (III) с *м*-$NO_2C_6H_4CHO$ (IV). При р-ции с C_6H_5COCl и I и II дают 4,4′-ди-(1-фенил-3-метил-5-бензоилоксипиразолил)-3′′-нитрофенилметан (V), т. пл. 171° (из сп.). При метилировании I и II получен 4,4′-ди-(1-фенил-3,4-диметилпиразолонил)-3′′-нитрофенилметан (VI), т. пл. 178° (из CH_3OH). Структура **VI** подтверждена встречным синтезом этого в-ва из 3,4-диметил-1-фенилпиразолона-5 и **IV**. В ИК-спектре порошка **I** имеется характерная для енолов полоса поглощения 3550 $см^{-1}$, в спектре **II** — полоса 1720 $см^{-1}$, характерная для карбонильных соединений. Приведены УФ-спектры I и II в спирте и в CH_3COOH и ИК-спектры порошков I и II. Сообщение XVIII см. РЖХим, 1956, 3904. Ф. Б.

25497. **Таутомерия монофенилгидразонов, ортохинонов и фенилазооксипроизводных в ряду антрацена.** **Этьенн, Бурдон** (Tautomérie entre monophénylhydrazones d'orthoquinones et phényl azohydroxydes en série antrhacénique. Étienne André, Bourdon Jean), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 3, 396—399 (франц.)

Спектроскопически установлено наличие в р-рах таутомерного равновесия монофенилгидразонов 9,10-дифенилантрахинона-1,2 (а также его 3-окси, 3-метокси и 6-оксипроизводных) с соответствующими фенилазоокси-9,10-дифенилантраценами. Характер р-рителя мало влияет на положение равновесия. Приведены кривые УФ-спектров в $CHCl_3$ для 1-фенилгидразонов: 9,10-дифенилантрахинона-1,2 (I), 3-окси-I, 3-метокси-I и 6-окси-I, которые указывают на преобладание в равновесии фенилгидразонной формы. Напротив, Уф-спектры 1-окси-2-фенилазо-9,10-дифенилантрацена (II), 3-окси-II, 3-метокси-II показывают преобладание фенилазоформы. Спектр 3-окси-2-фенилазо-9,10-дифенилантрацена и его аналогия со спектром 3-ацетокси-2-фенилазо-9,10-дифенилантрацена (в среде CH_3COOH) указывает на наличие только фенилазоформы. Г. Б.

25498. **Различия в строении циклогептатриена и бициклогептадиена, обнаруженные методом ядерного магнитного резонанса.** **Кори, Берк, Ремерс** (Distinction between cycloheptatriene and dicycloheptadiene structures by nuclear magnetic resonance. Corey E. J., Burke H. J., Remers W. A.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 18, 4941—4942 (англ.)

Для выяснения отличий в устойчивости моно- и бициклич. таутомеров в системе циклогептатриен (I) ⇄ бицикло-[4,1,0]-гептадиен (II) (РЖХим, 1955, 37224) применен метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Спектр ЯМР енолацетата эйкарвона (III) показывает, что это в-во имеет систему I, а не II. На кривых поглощения наблюдаются разделенные максимумы поглощения, обусловленные протонами этиленовой

связи, протонами группы — $C(=X)CH_3$ и протонами *гем*-диметильных групп. Не наблюдалось поглощения, относимого к протонам у третичных атомов С мостика в карадиене. Отношение интегральных интенсивностей поглощения протонов *гем*-диметильной и этиленовой групп равно 1,55, что соответствует теоретич. значению для I 1,50; для II это отношение должно быть равно 3,0. Авторы считают, что существовавшие до сих пор взгляды на хим. строение енольных эфиров эйкарвона являются неправильными, так как считалось, что образование при озонолизе (—70°) енольных эфиров *цис*-кароновой к-ты с выходом 50% уже указывает на наличие соединения со структурой II. В спектре ЯМР Δ^2-4-метилкарен-5-она наблюдается поглощение 2 протонов у третичных атомов С мостика, отделенное от поглощения протонов группы CH_3. Спектры ЯМР циклогептатриена, 1,1,4-триметилциклогептатриена и 1,1,3,4-тетраметилциклогептатриена показывают, что эти соединения имеют моноциклич. структуру (отсутствие поглощения протонов у мостиковых атомов С, совпадение отношения интенсивностей поглощения протонов алифатич. и этиленовых групп с предсказанным). III получен ацетилированием натрэйкарвона, т. кип. 64—66°/1 *мм*, n_D^{20} 1,4942; Δ^2 -4-метилкарен-5-он получен метилированием натрэйкарвона, т. кип. 70°/5 *мм*, n_D^{20} 1,4809. Для исследованных соединений приведены также данные УФ- и ИК-спектров. М. П.

25499. Мезомерия γ-пиронов. Вибаут (Mesomerie bij γ-pyronen. W i b a u t J. P.), Verslag. Koninkl. nederl. akad. wetensch. Afd. natuurkunde, 1955, **64**, № 4, 40—42 (голл.)

При озонолизе 1 моля 2,6-диметил-γ-пирона (I) образуется ~0,03 моля CHOCOCHO (II), 0,2 моля CHOCOOH (III) и 0,16 моля CH_3COCHO (IV). Образование II отвечает, по мнению автора, реагированию I в форме (Iа); образование III и IV — реагированию I в форме (Iб). Аналогичные результаты получены при озонолизе γ-пирона. 3-метил-γ-пирон, 2,3,6-триметил-γ-пирон и тетраметил-γ-пирон реагируют с образованием продуктов соответствующих полярной структуре типа Iб. Л. П.

25500. Строение циклического продукта конденсации адипонитрила. Хаммер, Хайнс (Structure of the cyclic condensation product of adiponitrile. H a m m e r C. F., H i n e s R. A.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 13, 3649—3650 (англ.)

На основании ИК- и УФ-спектров продукта циклизации адипонитрила, катализируемой основаниями, высказано предположение, что этот продукт является не 2-цианоциклопентилиденимином (I), а его таутомером — 1-амино-2-цианоциклопентеном-1 (II). В ИК-спектре II наблюдаются частоты (в *см*$^{-1}$; в скобках отнесение): I 2189 (пониженная полоса сопряженной группы C≡N); 3512, 3240, 1645 (NH_2); 1605 (C=C в цикле); а в спектре продукта гидролиза I — (2-цианоциклопентанона, частоты 2250 (несопряженная группа C≡N), 1755 (C = O), частота C = C не наблюдается. Интенсивная полоса при 263 *мμ* (ε 13 000) в УФ-спектре I также характерна для сопряженного нитрила, находящегося под влиянием аминогруппы. Е. П.

25501. Реакционная способность и стереохимия в ряду циклогексана. Муссерон (Réactivité et stéréochimie en série cyclohexanique. M o u s s e r o n M a x), Chimia, 1953, **7**, № 5, 108—111 (франц.)

Краткое изложение доклада на Женевском хим. о-ве 6 марта 1953 года. М. В.

25502. Некоторые вопросы стереохимии хлорамфеникола. Бретон-Манхаррес (Algunas consideraciones estereoquimicas del cloranfenicol. B r e t o n M a n j a r r e z R u b é n), Gac. méd. México, 1953, **83**, № 3, 213—223 (исп.)

Краткое изложение вопросов оптич. изомерии органич. соединений. Рассмотрены свойства хлорамфеникола и связь его стереохимии с биологич. активностью. М. В.

25503. Об установлении пространственной взаимосвязи между различными группами природных веществ. Фредга (Om fastställande av steriska samband mellan olika grupper av naturprodukter. F r e d g a A r n e), Svensk kem. tidskr., 1955, **67**, № 8, 343—360 (швед.)

Обзор работ по стереохимии углеводов, аминокислот, полипептидов и белков, терпенов и стероидов. Библ. 29 назв. Л. П.

25504. Переименование *цис*- и *транс*-изомеров 1,3-диметилциклопентана. Россини, Ли Кунь (Relabeling of *cis* and *trans* isomers of 1,3-dimethylcyclopentane. R o s s i n i F r e d e r i c k D., L i K u n), Science, 1955, **122**, № 3168, 513 (англ.)

На основании результатов последних хим. и физ.-хим. исследований оказалось необходимым переименовать *цис*- и *транс*-изомеры 1,3-диметилциклопентана (I) (как это было сделано ранее для 1,3-диметилциклогексана). В связи с этим в американских справочных изданиях обозначение *цис* получил I с т. кип. 90,77°/760 *мм*, n_D^{25} 1,4063, d_4^{25} 0,7402 (ранее обозначался *транс*). Обозначение *транс* присвоено I с т. кип. 91,72°/760 *мм*, n_D^{25} 1,4081, d_4^{25} 0,7444 (ранее обозначался *цис*). Национальное бюро стандартов США присоединилось к этому обозначению. Авторы рекомендуют при упоминании изомерных I для точной идентификации приводить и их константы. В. П.

25505. Фенилфумаронитрил и фенилмалеонитрил. Отнесение конфигурации. Шнейдер (Phenylfumaronitrile and phenylmaleonitrile: assignment of configurations. S c h n e i d e r W i l l i a m C.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 10, 2796—2797 (англ.)

Из концентрационной зависимости диэлектрич. проницаемости и плотности найдены дипольные моменты (μ) в р-ре C_6H_6 двух стереоизомерных α, β-дицианстиролов (I и II) [I, т. пл. 86—87°, II, т. пл. 42—43° (ср. РЖХим, 1956, 19218)], с целью уточнения их конфигурации. Найдены значения μ для I 7,98 *D* и для II 2,71 *D*, откуда следует, что I имеет *цис*-, а II *транс*-строение. Повышенное значение μ в случае II объясняется смещением электронной плотности из орто- и пара-положений кольца к атому N группы CN у β-атома винильной группы. Г. П.

25506. Зависимость между пространственной конфигурацией и ростерегулирующей активностью 3-хлор-2-нафтокси-α-пропионовой кислоты. Мателль (Correlation between steric configuration and growth-regulating acitivity of α-(3-chloro-2-naphthoxy)-propionic acid. M a t e l l M a g n u s), Acta chem. scand., 1955, **9**, № 6, 1007—1008 (англ.)

Для установления пространственной конфигурации (+)-α-(3-хлор-2-нафтокси-)-пропионовой к-ты (I) изучена диаграмма плавкости смеси I и D-(+)-α-(1-хлор-2-нафтокси)-пропионовой к-ты. Методом квазирацематов установлено, что I имеет также D-конфигурацию. Ю. Б.

25507. Плотность и коэффициенты теплового расширения некоторых органических соединений фтора. Ратледж, Смит (Densities and thermal expansion coefficients of several organolfuoro compounds. R u t l e d g e G e n e P., S m i t h W i l l i a m

T., J r), J. Amer. Chem. Soc., 1953, **75**, № 22, 5762—5763 (англ.)

Измерены плотности при 30—160° и вычислены температурные коэффициенты расширения (ТКР) ряда фторорганич. соединений: $CHF_2COOC_2H_5$, $CF_3COOC_2H_5$, $C_6H_5CF_3$, $CF_3CCl=CCl_2$, $CHF_2CH=CCl_2$, n-$FC_6H_4CH_3$, n-FC_6H_4Br, $C_6H_5OCH_2F$, α-фторнафталина. Показано, что фторорганич. соединения имеют больший ТКР, чем соответствующие нефторированные соединения, причем с увеличением степени фторирования органич. соединения увеличивается ТКР. С. К.

25508. Соотношение между мета- и пара-индуктивным влиянием в производных бензола (предварительное сообщение). Р о д а, В е р к а д е, В е п с т е р (The meta-para ratio of the inductive effect in benzene derivatives. (Preliminary communication). R o o d a R. W., V e r k a d e P. E., W e p s t e r B. M.), Recueil trav. chim., 1954, **73**, № 9-10, 849—852 (англ.)

С целью определения различия в величине индуктивного эффекта заместителя, находящегося в мета- и пара-положениях были определены константы щел. гидролиза метиловых эфиров бензойной к-ты (I) и *м*- и *n*-(N-окиси- диметиламино)-бензойной к-ты (II и III). Определения производились при 24,9° в 0,05 *M* р-рах в 56%-ном ацетоне. Найдены $k \cdot 10^3$ в мол$^{-1}$ сек$^{-1}$: для I 8,6, для II 335, для III 203. Сопоставление с измерениями, проведенными при 0°, показывает, что разница в реакционной способности полностью определяется энергией активации. Таким образом отношение мета-и пара-индуктивного эффекта в данном случае 1,6 : 1. Авторы обобщают это и другие наблюдения и формулируют правило, согласно которому отрицательный индуктивный эффект заместителя в мета- и пара-положениях сравнительно мало отличаются один от другого; имеется лишь тенденция к преобладанию этого эффекта в мета-положении. Обсуждаются некоторые применения этого правила для теории замещения в бензольном ядре. Л. Э.

25509. Спектры поглощения некоторых *n*-ациламинобензолдиазониевых соединений. А н д е р с о н, М а н н и н г (The absorption spectra of some *p*-acylaminobenzenediazonium compounds. A n d e r s o n L e i g h C., M a n n i n g B.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 11, 3018—3019 (англ.)

Повышенная стабильность *n*-ациламиноарилдиазониевых солей по сравнению с простыми диазосоединениями объясняется, по мнению авторов, различными электронными структурами этих в-в. Получены спектры поглощения в видимой и УФ-областях производных анилина (I) и бензолдиазонийхлорида (II): 4-амино-, 4-N-ацетиламино-, 4-(N-метил-N-ацетиламино)-, 4-N-бензоиламино-, 4-ацетиламино-2,6-дихлор-, 4(-*о*-хлорбензоиламино)-, 4-(*n*-хлорбензоиламино)-, 4-бензоиламино-2-хлор-, 4-N-ацетиламинобензолдиазоимида, 4-N-бензоиламинобензолдиазоимида и соединений диазонийхлоридов с $SbCl_3$ и $ZnCl_2$ в спирте, воде и разб. HCl. Поглощение, типичное для бензоидных производных I, заметно изменяется при введении ацильных групп и атомов Cl, превращение в соли вызывает гипсохромный сдвиг. Превращение солей аминов в диазониевые соли вызывает сильный батохромный сдвиг. Спектры диазониевых солей сходны друг с другом, независимо от заместителей ($\lambda_{макс}$ в области 2800—3000 *мм*$^{-1}$, lg ε 4,2—4,6, отнесенный к *n*-аминобензолдиазониевой части молекулы). Отличие от спектров бензоидных соединений приводит авторов к выводу, что структура производных II небензоидная. Из сходства спектров солей *n*-ациламинобензолдиазония и спектров *n*-аминоарилдиазония, структура которых была установлена ранее (РЖХим, 1955, 11098), делается вывод, что хиноидная конфигурация и в этом случае является основной структурой изученных диазосоединений. О. Г.

25510. Сопряжение в системе дифенила. К р е й т е р, Б о н н е р, И с т м а н (Conjugation in the biphenyl system. K r e i t e r V i c t o r P., B o n n e r W i l l i a m A., E a s t m a n R i c h a r d H.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 22, 5770—5774 (англ.)

С целью выяснения вопроса о сопряжении в системе дифенила спектрофотометрич. методом измерены константы диссоциации 3- и 4-оксидифенилов (I и II), 3'- и 4'-нитро-4-оксидифенилов (III и IV), 2-оксифлуорена (V), 2-окси-7-нитрофлуорена (VI) и спектры поглощения этих в-в в виде кислотных и сопряженных основных форм. Получены следующие значения pK_a: I 9,50, II 9,40, III 9,14, IV 8,95, V 9,51, VI 8,94. Для сравнения определена также pK_a для 3,5-диметилфенола (9,98). Сравнение pK_a II и IV показывает, что введение нитрогруппы в положение 4' увеличивает кислотные свойства только в 3 раза, тогда как переход от фенола к 4-нитрофенолу сопровождается усилением кислотных свойств в 650 раз. Также незначительно, по сравнению с бензольным рядом, различие pK_a при нитрогруппе в положениях 3 и 4 ($\Delta pK_a = 0,19$). Наблюдаемый факт не объясняется некопланарностью исследованных производных дифенила, так как он имеет место и для пары V и VI, где бензольные кольца расположены в плоскости. По мнению авторов, из эксперим. данных следует, что хиноидные структуры для исследованных соединений энергетически не выгодны и не осуществляются, и весь эффект введения нитрогруппы в кольце проявляется в индуктивном влиянии. В. А.

25511. О реакции водородного обмена насыщенных карбоновых кислот с дейтеросерной кислотой. С е т к и н а В. Н., Б ы к о в а Е. В., К у р с а н о в Д. Н., Докл. АН СССР, 1955, **104**, № 6, 869—871

Изучена р-ция водородного обмена (РВО) с безводн. D_2SO_4 насыщ. карбоновых к-т с различным числом α-атомов водорода: CH_3COOH (I), монометилуксусной (II), диметилуксусной (III), триметилуксусной (IV), α-этилмасляной (V), изовалериановой, изокапроновой, изоэнантовой к-т. Установлено, что в РВО участвуют лишь α-атомы водорода. Напр., I II, III и IV обменивают на D 3,2,1 и 0 атомов H соответственно. При бромировании подвергнутых дейтерообмену масляной к-ты и V получены α,α-диброммасляная и α-бром-α-этилмасляная к-ты, не содержащие D, что служит прямым доказательством обменоспособности исключительно α-атомов водорода в молекулах к-т. Сделано заключение, что карбониевый углерод $RC^+(OH)_2$ сообщает обменоспособность лишь атомам H, находящимся при углероде, соседнем с карбониевым центром. РВО изучалась в условиях описанных ранее (РЖХим, 1954, 21548); содержание дейтерия определялось в солях карбоновых к-т. Е. Б.

25512. Относительная реакционная способность замещенных антраценов в реакции присоединения 2-циан-2-пропильных радикалов. Ф а р е н х о р с т, К о й м а н (Relative reactivities of substituted anthracenes towards the addition of 2-cyano-2-propyl radicals. F a r e n h o r s t E., K o o y m a n E. C.), Nature, 1955, **175**, № 4457, 598—599 (англ.)

В развитие предыдущих работ (Nature, 1952, **169**, 153) по исследованию скорости присоединения свободных радикалов к незамещ. полициклич. ароматич. соединениям изучена относительная скорость присоединения к замещ. антраценам 2-циан-2-пропильных радикалов (I), получающихся при разложении *азобис*-изобутиронитрила (II). Замещ. антрацены присоединяют I в *мезо*-положение с образованием замещ.

9,10-дигидроантраценов (вероятно, *транс*-изомеров). При использовании большого избытка II конц-ия I главным образом определяется скоростью распада II и скоростью димеризации I. В этом случае для установившегося состояния приведено приближенное ур-ние $\ln A_0/A_t = k_b\left[k_a^{1/2}\cdot k_d^{1/2}\int_0^t (B)^{1/2}dt\right]$, где A_0 и A_t — конц-ии антраценов в начале р-ции и через время t соответственно, B — конц-ия II. При одинаковых кол-вах II отношения $\ln(A_0/A_t)$ для различных антраценов за один и тот же промежуток времени дают относительные величины констант скорости присоединения (ОК). Опыты проводились в р-ре метилциклогексана (0,5—1 *мг* антрацена и 10—30 *мг* II в 25 *мл* р-рителя в атмосфере N_2) при 55 и 70°. Определение конц-ий антраценов проводилось УФ-спектрофотометрически (точность 2%). Период полураспада II при 55° составляет ~47 час., при 70° ~5 час. Получены следующие средние значения ОК для замещ. антраценов (указаны заместители, значения ОК; первая цифра — общая ОК при 55°, вторая цифра — ОК для положения 10 при 55°; третья цифра — общая ОК при 70°, четвертая цифра — ОК для положения 10 при 70°): незамещ. 2,1, 2, 1; 2-метил, 2,1, —, —; 9,10-диметил, 0,24, 0,12, 0,42, 0,21; 9-метил, 2,12, 2,06, 2,16, 2,06; 9-этил, 1,54, 1,48, —, —; 9-Cl, 1,70, 1,64, 1,72, 1,62; 9-Br, 1,39, 1,33, 1,38, 1,28; 9-OCH_3, 2,15, 2,09, 2,16, 2,06; 9-CN, 4,30, 4,24, 4,04, 3,94. Значения ОК для положения 10 вычислены в предположении, что присоединение I в положение, имеющее заместитель, происходит очень медленно. Влияние заместителей на скорость присоединения I в общем незначительно, что согласуется с ранее высказанным заключением (Coulson, J. chim. phys., 1948, **45**, 243). Реакционная способность зависит в основном от эффекта сопряжения заместителей, полярные влияния, повидимому, не имеют значения. В случае больших заместителей в положении 9 проявляются пространственные затруднения, влияющие на реакционную способность (Br по сравнению с Cl, CH_3O по сравнению с CH_3). Л. З.

25513. **Обнаружение парамагнитного резонанса в некоторых облученных органических веществах.** Комбриссон, Иберсфельд (Détection de la résonance paramagnétique dans certaines substances organiques irradiées. Combrisson Jean, Uebersfeld Jean), C. r. Acad. sci., 1954, **238**, № 13, 1397—1398 (франц.)

Исследовался парамагнитный резонанс на частоте 9000 *Мгц* в органич. в-вах, облученных γ-лучами. Парамагнитный резонанс был обнаружен в следующих в-вах: а) аминокислотах: гликоле, аргинине, лейцине, аланине, серине, пролине, треонине; положительный результат был получен также для гиппуровой и аскорбиновой к-т и трипсина; б) сахарах: глюкозе, лактозе, галактозе, мальтозе, маннозе, сахарозе, левулозе, рафинозе, инулине, инозите, а также целлюлозе; во всех этих в-вах не наблюдалось уменьшения эффекта спустя 8 дней после облучения; в) пластич. материалах: политене, найлоне, полистироле, рилзане, плексигласе; в двух первых в-вах эффект заметно уменьшался уже спустя 4 часа после облучения. Не был обнаружен парамагнитный резонанс в тирозине, глутатионе, цистеине и гомоцистеине. Резонансные линии в аминокислотах и плексигласе состояли из центрального пика и двух боковых на расстоянии 25 *э* от центрального. Ширина линий в сахарах составляла 40 *э*. *g*-Фактор для всех в-в близок к *g*-фактору свободного электрона. Возникновение парамагнитного резонанса авторы объясняют тем, что под действием γ-лучей образуются свободные радикалы. Расщепление линий в аминокислотах может быть обусловлено взаимодействием свободных электронов с ядрами азота (спин 1). Л. Ш.

25514. **О структуре линий парамагнитного резонанса в некоторых облученных органических веществах.** Иберсфельд (Sur la multiplicité des raies de résonance paramagnétique dans certaines substances organiques irradiées. Uebersfeld Jean), C. r. Acad. sci., 1954, **239**, № 3, 240—241 (франц.)

Наблюдавшаяся ранее (см. пред. реф.) сверхтонкая структура (СТС) электронного парамагнитного резонанса в некоторых аминокислотах и высокополимерах, подвергнутых облучению γ-лучами, может быть объяснена возникновением свободных радикалов типа $\cdot CH_2CR'R''R'''$ или $\cdot CH_2COR$—, которые затем остаются «замороженными» в в-ве. Взаимодействие электрона со спинами ближайших протонов (спин ядра C равен нулю) дает наблюдаемую СТС (три пика; интенсивность среднего вдвое больше интенсивностей боковых). Константа взаимодействия электрона с протоном равна 0,002 $см^{-1}$, У облученной антраниловой к-ты резонанс не наблюдается, а облученный гликокол, меченый N^{15} (33%), дает такую же кривую, как обычный облученный гликокол. Эти данные отвергают предположение об образовании радикалов с неспаренным электроном у азота. Л. Ш.

25515. **О соединениях фтористого бора со свободными радикалами и хлоридами углеводородов.** Паушкин Я. М., Осипова Л. В., Докл. АН СССР, 1955, **103**, № 3, 439—442

Для выяснения механизма катализа с участием карбониевых ионов и свободных радикалов изучено взаимодействие BF_3 с $(C_6H_5)_3CC(C_6H_5)_3$ (I) и $(C_6H_5)_3CCl$ (II). Из насыщ. BF_3 бензольного р-ра II при отгонке C_6H_6 в вакууме выделены красно-коричневые кристаллы $(C_6H_5)_3CCl\cdot BF_3$, т. пл. 70—80°, т. разл. > 150°, диссоциируют в фенольном р-ре и, вероятно, имеют строение $(C_6H_5)_3C^+\cdot(BF_3Cl)^-$. Аналогично из I и BF_3 получены кристаллы с т. пл. 60—65°; значительно диссоциируют в феноле и представляют, по мнению авторов, соединение $(C_6H_5)_3C^+\cdot BF_3^-$. Г. Б.

25516. **Ароматическое «кине-замещение».** Джонсон (Aromatic cine substitutions. Johnson A. W.), Sci. Progr., 1955, **43**, № 171, 475—480 (англ.)

Обзор таких р-ций нуклеофильного замещения в ароматич. соединениях, при которых заместитель вступает в иное положение в ядре, чем то, в котором находилась замещаемая группа (так называемых р-ций «кине-замещения») (ср. Bunnett, Zahler, Chem. Rev., 1951, **49**, 273). М. В.

25517. **О механизме образования дифенила из фторбензола и фениллития.** Дженни, Робертс (Über den Mechanismus der Bildung von Diphenyl aus Fluorbenzol und Phenyllithium. Jenny Erwin F., Roberts John D.), Helv. chim. acta, 1955, **38**, № 5, 1248—1254 (нем.; рез. англ.)

Фторбензол-1-C^{14} (I) реагирует с C_6H_5Li с образованием дифенила-1-C^{14} (IIа) и дифенил-2-C^{14} (IIб) в соотношении 1 : 1. Таким образом подтверждается предположение о промежуточном образовании симметричного «бензина» (III), что было постулировано для р-ции C_6H_5Cl и KNH_2 (РЖХим, 1954, 44572). Электронная модель III показывает, что напряжение в кольце не слишком велико и может сравниваться с напряжением в циклопропане. Распределение C^{14} между IIа и IIб определено следующим образом. Мононитрование продукта р-ции с последующим восстановлением на Pt приводит к 2- и 4-аминодифенилам (IV и V) с атомами C^{14} в положениях 1,1′,2 и 2′. Окисление смеси IV и V должно дать смесь равных кол-в бензойных к-т: с C^{14} в положении 1 (VIа); в карбоксиле (VIб), в положении 2 (VIв) и не содержащей C^{14} (VIг) и, следовательно,

привести к 25% потери радиоактивного C^{14}. Найденная радиоактивность равна 73,6±0,9% исходной, что подтверждает сделанное предположение об образовании III. При деградации **VIа—VIг** HN_3 по Шмидту и бромировании образовавшихся анилинов получен 2,4,6-триброманилин, содержащий половину исходной активности, что тоже соответствует высказанному предположению. **I** получен из $C_6H_5NH_2 \cdot HCl$-1-C^{14} диазотированием и обработкой р-ром HBF_4, т. кип. 81—82°.
Г. П.

25518. **Влияние групп, находящихся в неблокирующих положениях на скорость рацемизации оптически активных дифенилов. Кроф орд, Смит** (The effect of groups in non-blocking positions on the rate of racemization of optically active diphenyls. Crawford Malcolm, Smyth I. F. B.), Chemistry and Industry, 1954, № 12, 346—347 (англ.)

Авторы считают, что в кислой среде скорость рацемизации оптически активных дифенилов, содержащих заместители в неблокирующих положениях, а также дихинолилов и диизохинолилов обусловлена восприимчивостью этих соединений к электрофильной атаке протона на атомы углерода, соединенные межъядерной связью. Рацемизация протекает, по мнению авторов, через промежуточное состояние типа (I), в котором вращение ядер значительно облегчено выходом их из одной плоскости вследствие тетраэдрич. конфигурации у одного из атомов углерода, связанного межъядерной связью.

$H_2\overset{+}{N}=C_6H_4<^{C_6H_5}_{H}$ I

Электронодонорные заместители в неблокирующих положениях, особенно в пара-положении, повышают устойчивость промежуточного состояния типа **I**, увеличивая тем самым скорость рацемизации, и, наоборот, наличие электроноакцепторных заместителей в неблокирующих положениях или азота в ядре повышает оптич. устойчивость и уменьшает скорость рацемизации. Предлагаемый механизм рацемизации объясняет неудачу попыток расщепления на оптич. антиподы нафтидина (NH_2 в положениях 4 и 4′) (Bell F., Morgan W. H. D., J. Chem. Soc., 1950, 1963) в противоположность легкому расщеплению 1,1′-динафтилдикарбоновой-5,5 к-ты, а также различную оптич. устойчивость производных 2-метокси-2′-нитродифенилкарбоновой-6 к-ты (и (как показано авторами) более медленную рацемизацию 4,4′- и 5,5′-дихинолилов по сравнению с 4,4′- и 5,5′-диизохинолилами.
Л. Х.

25519. **Скорость аминолиза. Суэй, Дитмер** (Rates of aminolysis. Swain C. Gardner, Dittmer Donald C.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 14, 3924—3926 (англ.)

Измерены константы скорости аминолиза (k) CH_3Br, *н*-C_4H_9Br (**I**), *изо*-C_4H_9Br, $C_6H_5CH_2Cl$ (**II**), $(C_6H_5)_2CHCl$ (**III**) и $(C_6H_5)_3CSCN$ (**IV**) с различными аминами: *н*-бутиламином (**V**), триэтиламином, пиридином, анилином (**VI**), *м*-хloranилином (**VII**). Для р-ции с **VI** отношение k составляет: CH_3Br 19,0; **I** 2,3; **II** 0,89; **III** $0,8 \cdot 10^{-3}$; **IV** 10^{-5}. На примере р-ции **VII** с **III** показано, что скорость р-ции пропорциональна более чем первому порядку от конц-ии *м*-хлоранилина. Прибавление малых кол-в **V** значительно увеличивает скорость р-ции, несмотря на более низкую диэлектрич. постоянную **V** (5,3) по сравнению с **VII** (13,3), что связывается с действием **V** как нуклеофильного реагента, в то время как **VII** ведет себя как электрофильный реагент.
С. К.

25520. **Межмолекулярное взаимодействие *трет*-аминогруппы с циано- или карбонильной группами. Вильсон** (Intramolecular interaction between *tert*-amino and cyano or carbonyl groups. Wilson W.), Chemistry and Industry, 1955, № 8, 200—201 (англ.)

Рассматриваются результаты предыдущей работы (J. Chem. Soc., 1952, 3524), в которой показано, что некоторые γ-*трет*-бензиламиноцианиды (напр., $(C_6H_5)_2C(CN)CH_2CH_2N(CH_3)CH_2C_6H_5$) с горячей конц. HCl легко превращаются в 2-иминопирролидины с отщеплением бензильного радикала в виде хлористого бензила. Замыкание кольца с дебензилированием конкурирует с нормальным гидролизом цианидной группы: α,α-дифенилцианиды подвергаются почти исключительно дебензилированию; с другой стороны, α,α-незамещ. цианиды гидролизуются без заметного дебензилирования.

$\geqslant N \cdots C \equiv N \rightarrow H^+$ *A*; $\geqslant N \cdots C(\overset{\frown}{=}O)<$ *B*

Повидимому, внутримолекулярное взаимодействие между третичной аминогруппой и C≡N-группами типа (*A*) является начальной ступенью в образовании амидинной связи =N—C(=N—) — в присутствии протонных к-т или к-т Льюиса. Приводятся далее доказательства (на основании литературных данных) наличия в ряде случаев указанного взаимодействия, а также взаимодействия между кетогруппой и третичной аминогруппой типа (*B*).
Е. Р.

25521. **О термической диссоциации органических соединений. VII. Мочевинная связь (1,3-дибензилмочевина и 1-изопропил-3,3-диэтилмочевина в спиртах). Мукаияма** (On the thermal dissociation of organic compounds. VII. The urea linkage (1,3-dibenzylurea and 1-isopropyl-3,3 diethylurea in alcohols. Mukaiyama Teruaki), Bull. Chem. Soc. Japan, 1955, **28**, № 4, 253—257 (англ.)

Изучена кинетика р-ции RHNCONHR (А) $\underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}}$ RNCO(Б) + H_2NR(В); RNCO + HOR′ (Г) $\underset{k_4}{\overset{k_3}{\rightleftarrows}}$ RHNCOOR′ (Д), где А — 1,3-дибензилмочевина (**I**) и 1-изопропил-3,3-диэтилмочевина (**II**); компонент Г—бензиловый спирт (**III**), этиленгликоль (**IV**), глицерин (**V**), анисовый спирт (**VI**), триэтиленгликоль (**VII**), диэтиленгликоль (**VIII**), 1,2-пропандиол (**IX**) и 1,4-бутандиол (**X**). Скорости р-ции v, определяемые титрованием В, равны $dА / dt = dВ / dt = k_1А - k_2 \{k_1А + k_4Д) / (k_2В + k_3Г)\}$ В, что при Г ≫ А превращается в k_1А. Так как при р-ции 1 моля **I** в 100 молях **III**, **V** или **VIII** процент диссоциации А в одинаковые промежутки времени находится в соотношении 1 : 2,5 : 1,5, а значения k_1 приблизительно равны, автор предполагает, что v зависят от конц-ии OH в Г и что р-ция проходит через промежуточный комплекс А + Г, так что $v = k_1K$ [А].[Г], где K — константа равновесия образования комплекса. Г располагаются в ряды по v в соответствии с предполагаемым ростом их основности (**IV** > **V** > **VI** > **III**) и обратно их размерам (**IV** > **IX** > **VIII**, **VII** > **X**). Диссоциация А в Д происходит значительно медленнее ранее изученной диссоциации А в жирных к-тах, откуда сделано заключение, что v зависит также от протонодонорных свойств р-рителя. Так как **II** является более основным, чем **I**, а $v_{II} > v_I$, то v предполагается зависящей и от протоноакцепторных свойств А. На основании этих данных автор считает, что промежуточный комплекс состоит из одного атома А и двух атомов Г, причем один атом Г реагирует как основание, принимая протон, а другой атом Г как к-та, отдавая протон: А + 2HOR′ ⇄ $R'O^{-\delta} \cdots H \cdots NH(R)C$-(= O) ⋯ N(R) ⋯H⋯ $HOR'^{+\delta}$ ⇄ $R'O^+ H_2$ + RNCO + $R'O^-$. Отсюда следует, что р-ция должна протекать очень быстро в р-рителях, являющихся одновременно основаниями и сильными к-тами, как, напр., аминофенилуксусная к-та. Сообщение VI см. РЖХим, 1956, 19114.
Г. П.

25522. Щелочной гидролиз бромметилата скополамина и других эфиров четвертичных аминоспиртов. Моффетт, Гаррет т (Alkaline hydrolysis of scopolamine methyl bromide and other esters of quaternary amino alcohols. Moffett Robert Bruce, Garrett Edward R.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 5, 1245—1248 (англ.)

При изучении гидролиза сложных эфиров четвертичных (ЭЧ) и третичных (ЭТ) аминоспиртов в щел. (0,025 н.) 48%-ном водно-спирт. р-ре при 25±2° получены следующие значения бимолекулярных констант скорости гидролиза (M^{-1}·мин.$^{-1}$) : бромметилата β-диэтиламиноэтилового эфира ксантинкарбоновой-9 к-ты >100; бромметилата скополамина (I) 28; бромметилата атропина 14; бромметилата 2-(2,5-диметил-1-пирролидил)-этилфенил-Δ^2-циклогексенилацетата 3,1; ацетилхолинхлорида 2,1; бромгидрата скополамина 0,27; бромметилата 2-(2,2-диметил-1-пирролидил)-этилциклопентил-*н*-пропилацетата 0,1; атропина 0,08; хлоргидрата 2-(2,5-диметил-1-пирролидил)-этилфенил- Δ^2-циклогексенилацетата (II) 0,005; хлоргидрата 2-(2,2-диметил-1-пирролидил)-этилциклопентил-*н*-пропилацетата <0,001. Начальная концентрация эфира во всех случаях составляла 0,025 *M* (в случае II 0,0143 *M*), о скорости р-ции судили по изменению pH р-ра, определяемого из показаний стеклянного электрода против насыщ. к. э. Повышенная по сравнению с ЭТ способность ЭЧ к щел. гидролизу, а также практич. отсутствие гидролиза I в нейтр. и кислых (0,1 н.) р-рах объясняется облегчением взаимодействия OH-иона с молекулой ЭЧ, обязанным положительному заряду азота в ЭЧ. Атака H_3O^+-ионов затруднена по той же причине. Отдельными опытами показано, что при гидролизе I образуется бромметилат скопина (III) (выход 90%), а не ожидаемый по аналогии с гидролизом скополамина продукт перегруппировки бромметилата скополина (IV). Идентичными свойствами обладает III, синтезированный из скопина, полученного осторожным гидролизом скополамина (Willstätter, Berner, Ber., 1923, **56**, 1079) и метилбромида. Для сравнения свойства III и IV р-цией из скополина с CH_3Br в среде C_6H_6 при 5° получен IV, т. пл. 297—298° (разл., из метанола или абс. сп.). Смешанная проба IV с продуктом гидролиза I не дает депрессии т-ры плавления, этот факт, а также практич. совпадение т-р плавления III и IV объясняется превращением III → IV при нагревании. Получены ИК-спектры III и IV. И. М.

25523. Сопряженные реакции присоединения галоидов к олефинам. I. Титов А. И., Макляев Ф. Л., Ж. общ. химии, 1954, **24**, № 9, 1624—1630

Введено понятие сопряженных р-ций присоединения галоидов по кратным связям как процессов, при которых во взаимодействие галоидов с олефинами вовлекается третий компонент, сам по себе не реагирующий в этих условиях с кратной связью. Приведен ряд примеров сопряженных р-ций.

$$\overset{\delta-}{Br}-Br \leftarrow\cdots \begin{matrix} {}^{\delta+}CR_2 \\ \| \\ {}^{\delta+}CR_2 \end{matrix} \quad (A)$$

На литературном материале иллюстрирована нуклеофильная активность олефинов и электрофильная активность галоидов. Высказано предположение о кислотно-основном характере начального взаимодействия галоидов с олефинами. Углеродные атомы олефина в образующемся комплексе (A) обладают высокой электрофильной активностью и пространственной доступностью в *транс*-положении к галоиду, благодаря чему комплекс может служить сильным β-алкилирующим средством. С изложенной точки зрения предложено объяснение синтеза хлорекса из Cl_2, C_2H_4 и окиси этилена, алкилирующей способности смеси галоида и олефина, присоединение Hg-солей к олефинам, *транс*-присоединение $HgCl_2$ к C_2H_2 в жидкой и *цис*-присоединение в газовой фазе и других р-ций. В. Э.

25524. Сопряженные реакции присоединения галоидов к олефинам. II. Получение β-галоидэтиловых эфиров бензол- и *n*-толуолсульфокислот, β-хлорэтилсульфата, хлорсульфоната, фосфата и смешанных 1,2-дигалоидэтанов. Титов А. И., Макляев Ф. Л., Ж. общ. химии, 1954, **24**, № 9, 1631—1635

Изучены р-ции образования β-галоидэтиловых эфиров некоторых к-т одновременным действием галоида и этилена на эти к-ты и их соли (см. сообщение I, пред. реф.). В первой стадии образуется промежуточный комплекс, который реагирует далее с водой, к-той или анионом с образованием β-галоидэтиловых эфиров, галоидгидринов (при р-ции с OH^-) и 1,2-дигалоидэтанов (при р-ции с анионом галоида). По активности во второй стадии р-ции $H_2O < ArSO_3H < HCl < HBr$. Лучшие выходы β-галоидэфиров (до 80%) ароматич. сульфокислот получаются при действии C_2H_4 и Cl_2 на их безводн. расплавы. Были получены следующие соединения: β-бромэтилбензолсульфонат (из 50%-ного водн. р-ра K-бензолсульфоната C_2H_4 и Br_2), выход эфира 11%, дибромэтана (I) 39%, β-бромэтил-*n*-толуолсульфонат (из 60%-ного водн. р-ра *n*-толуолсульфокислоты, C_2H_4 и Br_2), выход эфира 21,5%, I 46%; β-хлорэтилбензолсульфонат (из безводн. бензолсульфокислоты, C_2H_4 и Cl_2), выход эфира 77%, дихлорэтана (II) 23%, из 60%-ного водн. р-ра к-ты, выход эфира 30%, II 20%, этиленхлоргидрина 40%. Аналогично получены β-хлорэтилсульфат (из конц. H_2SO_4), β-хлорэтилхлорсульфат (из $ClSO_3H$), β-хлорэтилфосфат (из H_3PO_4). Из 25%-ного р-ра NaCl, Br_2 и C_2H_4 получен хлорбромэтан (III), выход 70—80%; из соляной к-ты, Br_2 и C_2H_4 III получен с выходом 65%. Попытки синтеза фторбромэтана не удались. В. С.-З.

25525. Таутомерные превращения и их механизм. Саломаа (Tautomeerisista muutoksista ja niiden mekanismeista. Salomaa Pentti), Suomen kem., 1954, **27**, № 5—6, 144—153 (фин.)

Обзор. Рассматриваются механизмы прототропных и анионотропных перегруппировок. Библ. 26 назв. М. В.

25526. Кинетика альдо-енольных превращений. Бокадия, Дешапанде (Kinetics of aldo-enol change. Bokadia M. M., Deshapande S. S.), J. Indian. Chem. Soc., 1954, **31**, № 8, 583—587 (англ.)

Измерена скорость превращения енольной формы оксиметиленметилэтилкетона (I), оксиметилендиэтилкетона (II), ацетоуксусного эфира (III) и оксиметиленментона (IV) в зависимости от природы р-рителя и т-ры. При регенерировании K-производных I, II, III и IV в спирт. р-ре равновесие устанавливается при нормальной т-ре для I за 40 дней, для II за 46; при 60° для I за 12 дней, для II за 19 дней; для III и IV с эквивалентным кол-вом HCl (к-ты) при —15° соответственно за 90 мин. и за 30 дней. Без р-рителя при 74° равновесие устанавливается для I и II за 4 часа. На примере II и IV установлено, что регенерация HCl, Na- и K-производных 2-формилкетонов N- повышает процентное содержание енола. В момент регенерации содержание енола увеличивается до 97%, а при равновесии в спирт. р-ре при нормальной т-ре вновь снижается до 70%. С. К.

25527. Гидролитическая перегруппировка α-цианизопропилового эфира 2,4,6-триметилбензойной кислоты. Фриман, Лукас (The hydrolitic rearrangement of α-cyanoisoprop yl mesitoate. Freeman Jeremiah P., Lucas George B.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 8, 2334 (англ.)

При действии спирт. щелочи на α-цианизопропиловый эфир 2,4,6-триметилбензойной к-ты (I) образуются амид 2,4,6-триметилбензойной к-ты (II) (выход 71%)

и α-оксиизомасляная к-та (III) (выход 81%). Авторы рассматривают эту р-цию как внутримолекулярную перегруппировку, протекающую по указанной схеме с образованием 2,4,6-$(CH_3)_3C_6H_2CONHCOC(O^-)(CH_3)_2$(*A*)

$$I \rightarrow \left[\begin{matrix} 2,4,6\text{-}(CH_3)_3C_6H_2C(=O)-O \\ \uparrow \qquad\qquad | \\ -N=C(OH)\ C(CH_3)_2 \end{matrix}\right] \longrightarrow [A] \xrightarrow[H_2O]{} II + III$$

Нормальная р-ция гидролиза сложного эфира по карбонильной группе не происходит вследствие пространственных затруднений со стороны ароматич. радикала. Между тем для внутримолекулярной р-ции пространственные затруднения имеют гораздо меньшее значение. α-Цианизопропиловый эфир бензойной к-ты (IV) образует при щел. гидролизе бензойную к-ту (V) (выход 96%). Это подтверждает, что перегруппировка при гидролизе сложных эфиров характерна только для случаев, где имеются соответствующие пространственные затруднения. IV получен из V, $(CH_3)_2C(OH)CN$ и $(CF_3CO)_2O$, выход 52%, т. пл. 37—38° (после перегонки при 0,01 *мм*). Р. О.

25528. Внутримолекулярные реакции в оксиндольном ряду. Уэнкерт, Рид (Intramolecular reactions in the oxindole series. Wenkert E., Reid Th. L.), Experientia, 1954, **10**, № 10, 417—418 (англ.; рез. нем.)

Обсуждается механизм внутримолекулярных превращений оксиндолов в хинолоны. 3-Карбоксиметилоксиндол (I) гидролизуется до *о*-аминофенилянтарной к-ты, которая легко лактамизуется в более устойчивый 6-членный лактам — 4-карбокси-1,2,3,4-тетрагидрохинолон-2 (II). Легкость перестройки устойчивого к гидролизу оксиндольного цикла обусловливается, по мнению авторов, присутствием на конце цепи в γ-кетокислоте I карбоксила, способного (в зависимости от катализатора) превращаться в псевдокислоту (III) и ангидрид (IV) гидролиз которого и последующая лактамизация приводят к II. В случае наличия пространственных затруднений, ограничивающих вращение карбоксила, замыкание 6-членного кольца затрудняется, следовательно, уменьшается устойчивость оксиндольного цикла (замещ. карбоксиметиленоксиндолы). Продукты конденсации изатина с фенилуксусной или малоновой к-той и некоторые N-замещ. изатины имеют структуру хинолонов, образовавшихся через карбоксиметиленовые соединения, реагировавшие, по всей вероятности, в соответствующей псевдокислотной форме (V). Описанные превращения возможны только при *цис*-положении COOH и амидной групп. А. Б.

25529. О механизме реакции изомеризации циклановых углеводородов под действием хлористого алюминия. Мехтиев С. Д., Докл. АН СССР, 1955, № 3, 433—434

На основании исследования (РЖХим, 1954, 21555; 1956, 9693, 1955, 40079) р-ции изомеризации алкилциклогексанов (АЦ) (метил-, диметил-, этил-, изопропил- и *трет*-бутилциклогексанов) под влиянием $AlCl_3$ (85°, 5 час.) сделан вывод, что изомеризующее действие $AlCl_3$ сводится к внутримолекулярной перегруппировке с расширением и сужением цикла до образования термодинамически наиболее устойчивой системы: смеси пяти- и шестичленных цикланов с различным кол-вом алкильных заместителей. Р-ция сопровождается изомеризацией самого цикла. Из предполагаемого автором механизма изомеризации следует, что расширение циклопентанового кольца происходит за счет атома С боковой цепи, непосредственно связанного с циклом; при изомеризации полиалкилзамещ. цикланов расширение кольца происходит, в первую очередь, за счет большей алкильной группы; наличие третичного атома С, связанного непосредственно с циклом, оказывает тормозящее действие на изомеризацию; сужение цикла происходит за счет ослабления и разрыва связи между атомами С кольца, находящейся через один атом С от атома, несущего заместитель. Показано, что изомеризация протекает в направлении образования углеводородов с более устойчивой формой кольца и с возможно максим. числом CH_3-групп в виде боковых цепей. Вследствие доказанной невозможности превращения АЦ с короткой боковой цепью в АЦ с длинной боковой цепью, автор считает, что эта р-ция — новый случай необратимого катализа. В. Т.

25530. Механизм образования гуанидина из мочевины и сульфамата аммония. Буавен, Лавси (Mechanism for the formation of guanidine from urea and ammonium sulphamate. Boivin Jean L., Lovecy A. L.), Canad. J. Chem., 1955, **33**, № 7, 1222—1225 (англ.)

Предложен следующий механизм р-ции образования гуанидина (I) из NH_2CONH_2 (II) и $NH_2SO_3NH_4$ (III): II $\rightleftarrows NH_4OCN \rightleftarrows NH_3 + HOCN$; HOCN + III → → $NH_4SO_3NHCONH_2$ (IV) → $NH_2C\equiv N + NH_4HSO_4$; $NH_2C\equiv N + (NH_4)_2SO_4 \rightarrow$ I·NH_4HSO_4. Для получения IV к 250 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 48 *г* 95%-ной H_2SO_4 прибавлено 60 *г* тонкоизмельченной II (—20°, перемешивание). При 15—18° образовавшееся масло отделяют, растворяют в 500 *мл* абс. спирта, охлаждают до —30° и насыщают NH_3; выход IV 47 *г*, т. пл. 167,5—168° (разл.). IV получен также из II и III при 135—140°/15*мм*; после кипячения с 85%-ным спиртом выход 57%. Нагревание IV при 225—230° (0,5 часа) дает 42% I и 22% меламина (V). IV с жидким NH_3 при 295°, 105 *ат*, 75 мин. дает 63% I, при 300°, 14 *ат*, 17 час. — 77% V и 10% I. В. Р.

25531. О катализаторах и механизме реакции Лейкарта. Кост А. Н., Грандберг И. И., Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 7, 1432—1437

На примере взаимодействия циклогексанона (I) с $HCONH_2$ (II) исследовалось влияние условий и катализаторов на скорость и направление р-ции Лейкарта. Предложена схема ионного механизма р-ции, предполагающая первичное присоединение II к I с образованием N-формиламиноциклогексанона-2, восстанавливающегося затем ионом формиата до N-формилциклогексиламина (III). При избытке HCOOH (IV) или $HCOONH_4$ (V) преимущественно образуется III. С добавками пиридина, NH_3, CH_3COONa или мочевины р-ция ускоряется и приводит преимущественно к дициклогексиламину (VI). Добавки Ni усиливают распад IV, ускоряют р-цию, увеличивают кол-во VI. Гидролиз III конц. щелочью не удается вследствие образования Na-енолята III, т. пл. 200° (разл.). При кислотном гидролизе надо удалять образующуюся IV. Низкий выход циклогексиламина (VII) у ряда авторов объясняется плохим гидролизом III и трудностью экстрагирования VII из водн. р-ров. Приведены таблицы влияния условий на выходы III, VI и VII и даны удобные методики их получения. К 6,0 молям II, 2,5 моля IV и 1 *г* скелетного Ni при 120° за 1,5 часа вносили 150 *г* I и нагревали 1,5 часа (120—130°). К горячей смеси добавляли 300 *мл* 50%-ного NaOH, декантировали, осадок VII нагревали 1—2 мин. с 100 *мл* воды и экстрагировали эфиром III, выход 98%, т. кип. 153—154°/19 *мм*, 268—274°/751 *мм*, т. пл. 27°, n_D^{17} 1,4892, d_4^{17} 1,0123. К 100 *г* смеси II+V

(6—7 : 1), 100 *г* 85%-ной **IV** и 0,5 *г* скелетного Ni за 1,5 часа при кипячении добавили 48 *г* **I**, через 2,5 часа (115°) выпарили досуха с 500 *мл* конц. HCl, остаток кипятили с 50%-ной KOH и до удаления NH_3 и отгоняли **VII** в HCl (к-ту), выход хлоргидрата **VII** 85,2%. Нагреванием 3 часа 0,5 моля мочевины, 0,3 моля **I**, 0,6 моля 85%-ной **IV** и 0,5 *г* скелетного Ni получено 9,5% **III** и 84,8% **VI**, т. кип. 137—139°/19 *мм*; 248—250°/751 *мм*; хлоргидрат, т. пл. 335° (из сп.). При соотношении **I**, мочевины и **IV** 1 : 1,6 : 10 выход **III** 86%. Р-ция в $(CH_3CO)_2O$ дает 75,9% **III**, но не ацетилциклогексиламин. А. К.

25532. Окисление ароматических углеводородов кислородом, окислние 1,3-дифенилпропана и 1,4-дифенилбутана. Эвентова М. С., Чистякова М. В., Вестн. Моск. ун-та, 1954, № 5, 91—99

Изучено окисление 1,3-дифенилпропана (I) и 1,4-дифенилбутана (II) в приборе МГУ (Борисов П. П., Зальцман Б. Л., Уч. зап. МГУ, 1951, вып. 151, 85) при 175° в течение 3 час. при скорости циркуляции O_2 6 *л/час*. Исследование продуктов окисления **I** (найдены CO, CO_2, H_2O, CH_2O, HCOOH, CH_3COOH, C_6H_5COOH, C_6H_5CHO, C_6H_5OH и смолы) и **II** (найдены CO, CO_2, H_2O, $(COOH)_2$, C_6H_5COOH, C_6H_5CHO и смолы) показывает, что окисление, вероятно, протекает через образование α,α'-дигидроперекисей с распадом их по обе стороны α- и α'-углеродных атомов. По возрастании склонности к окислению исследованные углеводороды (см. Уч. зап. МГУ, 1951, вып. 151, 293) можно расположить в следующий ряд: дифенил (не окисляется), дифенилметан (окисляется на 11,8%), **I** (17%), 1,2-дифенилметан (21,5%), **II** (26,1%). Углеводороды с нечетным числом метиленовых групп более устойчивы к окислению, чем их соседние гомологи с четным числом углеродных атомов в парафиновой цепочке. В ряду с четным числом метиленовых групп (соответственно и с нечетным) склонность к окислению (а также к смолообразованию) возрастает с увеличением числа углеродных атомов в парафиновой цепочке. И. С.

25533. Действие иодной кислоты на кверцит. Промежуточное образование малонового диальдегида. Флёри, Куртуа, Хаммам, Ле-Дизе (Action de l'acide periodique sur le quercitol. Formation intermédiaire de dialdéhyde malonique. Fleury Paul, Courtois Jean, Hammam William C., Le Dizet Léa, m-me), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 10, 1307—1312 (франц.)

Показано, что окисление кверцита (I) избытком HJO_4 (II) (равные объемы водн. р-ров 0,01 *M* р-ра **I** и 0,1 *M* р-ра **II** при 28,8°, 15 час.) по схеме: $C_6H_{12}O_5 + 8O \rightarrow 5HCOOH + CO_2 + H_2O$, имеет две фазы. Первая длится 2—8 мин., в это время потребляется 2—3 моля **II** (из 8 молей), а содержание к-ты в р-ре достигает до 2 *экв*, т. е. превышает кислотность, обусловленную HCOOH. Длительность второй фазы около недели, а общая кислотность р-ра возрастает параллельно потреблению **II**. Эти наблюдения указывают на существование промежуточного продукта р-ции с кислыми свойствами — малонового диальдегида (**III**): $C_6H_{12}O_5 + 2HCOOH \rightarrow CH(OH)_2CH_2CH(OH)_2 + CH(OH)_2CH(OH)CH(OH)_2 \rightarrow CHOCCH_2CHO$ **III** + $CHOCH(OH)CHO$ (**IV**). **III** медленно окисляется: **III** + 4 O = HCOOH + CO_2; **IV** окисляется очень быстро: **IV** + 2 O + H_2O = =3HCOOH. Образование **III** подтверждается еще тем, что реакционный р-р в начале взаимодействия дает положительную р-цию на **III** с флороглюцином и HCl, восстанавливает в щел. среде HgJ_2 и восстанавливает J с образованием иодоформа, а при действии димедона выделяет кристаллич. производное **III**, пл. 216°. Л. К.

25534. О скоростях гидрирования ароматических углеводородов. VIII. Гидрирование конденсированных ароматических углеводородов в присутствии двухсернистого вольфрама. Лозовой А. В., Сенявин С. А., Ж. общ. химии, 1954, **24**, № 10, 1803—1809

Измерены относительные скорости гидрирования (ОСГ) конденсированных ароматич. углеводородов — нафталина (I), антрацена (II), хризена (III) и их гидропроизводных в присутствии катализатора WS_2 (от 1,5 до 40% от веса углеводорода) при 400° и постоянном давлении 150 *ат*. ОСГ по сравнению с C_6H_6 (ОСГ которого принята за 100) составляют: **I** [до тетралина (**IV**)] 2300; **IV** (до декалина) 250 [до дигидроантрацена (**V**)], 6187; **V** [до тетрагидроантрацена (**VI**)] 1295; **VI** [до октагидроантрацена (**VII**)]449 и **VII** (до пергидроантрацена) 291; **III** [до тетрагидрохризена (**VIII**)] 80; **VIII** [до октагидрохризена (**IX**)] 76; **IX** (до додекагидрохризена) 96. Гидрирование **III** протекает в различных направлениях с образованием различных продуктов р-ции. Сопоставление ОСГ показывает, что в случае конденсированных ароматич. углеводородов с увеличением числа ароматич. циклов ОСГ резко падает (при одинаковом характере конденсированных ароматич. ядер). Это объясняется увеличением трудности десорбции продуктов гидрирования с поверхности катализатора. В случае конденсированных углеводородов с 1 бензольным кольцом (типа **IV**, **VII**) увеличение мол. веса (за счет накопления боковых цепей и числа насыщ. циклов) повышает ОСГ. Авторы обсуждают это явление с точки зрения длительности хемосорбции молекул углеводородов на катализаторе. Отмечается, что при гидрогенизации топливного сырья, содержащего конденсированные ароматич. углеводороды, в присутствии WS_2 должно наблюдаться падение скорости гидрирования по мере углубления процесса и с повышением мол. веса (т-ры кипения) гидрируемых фракций. Сообщение VII см. РЖХим, 1955. И. Б.

25535. Влияние хлористого натрия, растворенного в обычной воде и в тяжелой воде, на скорость мутаротации некоторых сахаров. Николль, Вейсбух (L'action du chlorure de sodium en solution dans l'eau ordinaire et l'eau lourde sur la vitesse de mutarotation de certains «oses». Nicolle Jacques, Weisbuch Feiga, m-me), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 12, 1340—1341 (франц.)

Присутствие 4*M* NaCl в H_2O снижает скорость мутаротации сахаров (α-D-глюкозы, α-D-галактозы, α-D-ксилозы, β-L-арабинозы, α-лактозы, β-мальтозы) в 2,0—2,8 раза по сравнению с чистой водой. 4*M* NaCl в D_2O снижает скорость мутаротации в 5,6—10,8 раз. (ср. предыдущее сообщение РЖХимБх, 1955, 13229) С. К.

25536. Сортировка молекул по величине и форме. Трутер (Sorting molecules by size and shape. Truter E. V.), Research, 1953, **6**, № 8, 320—326 (англ.)

Обзор свойств, строения и применения комплексов мочевины с органич. в-вами. Библ. 8 назв. М. В.

25537. Теория оксо-реакции и ее развитие. Никайдо (オキソ反應の理論とその發展經緯に就いて. 二階堂行德), 有機合成化學協會誌, Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem., Japan, 1955, **13**, № 8, 341—351 (япон.)

Обзор. М. В.

25538. Реакции активированной метиленовой группы. Юкава (活性メチレンの反應. 湯川泰秀), 科學, Кагаку, Chemistry (Kyoto), 1955, **10**, № 4, 24—29 (япон.)

Обзор. Библ. 22 назв. М. В.

25539 К. Учебник органической химии. Холлеман. Изд. 31-е, 32-е, просмотр. и испр. Ред. Рихтер (Lehrbuch der organischen Chemie. Holleman A. F. 31 u 32. durchges. u verb. Aufl. Bearb.

Richter Freidrich. Berlin, de Gruyter, 1954, XII + 564 S., ill., 28 DM) (нем.)

25540 Д. Стереохимия продуктов присоединения бромистого водорода к олефинам. Невитт (Stereochemistry of hydrogen bromide addition to olefins. Nevitt Thomas D. Abstr. doct. thes. Chem., Iowa State Coll., 1953—1954), Iowa State Coll. J. Sci., 1955, 29, № 3, 471—472 (англ.)

Исследовано присоединение HBr к 1,2-диметилциклогексену (I) и отщепление HBr от полученных соединений. Показано также, что при пиролизе *цис*- и *транс*-1,2-диметилциклогексилацетата (II) и 1-метилциклогексилацетата образуются преимущественно непредельные соединения с двойной связью вне цикла; *транс*-II дает 2,3-диметилциклогексен (III) и 2-метиленметилциклогексан (IV); *цис*- II дает кроме этого еще I. Определены скорости и р-ции 1-го порядка отщепления HBr от *цис*- и *транс*-1,2-диметилциклогексилбромидов (V) в 98%-ном этаноле, абс. CH_3OH и 55,4 мол. %-ном водн. ацетоне при 25°. Преобладающий продукт отщепления — I. Скорости р-ций для *цис*- и *транс*-изомера, а также для 1-метилциклогексилбромида (в последнем р-рителе при 25°) почти одинаковы. В 98%-ном этаноле проходит р-ция 2-го порядка; *транс*-V реагирует в 100 раз быстрее, чем *цис*-V. *транс*-Изомер дает I, *цис*-изомер — преимущественно IV. В CH_3OH р-ции отщепления 1-го и 2-го порядка идут с близкими скоростями и невозможно определить скорость р-ции 2-го порядка. Исследовано действие на *транс*-V пиридина, 2-пиколина, 2,6-лутидина, $LiAlH_4$. Основной продукт р-ции (при 25°) — I. Исследована р-ция HBr с *цис*- и *транс*-1,2-диметилциклогексанолом (VI) в различных условиях и предложен механизм р-ции. Р-ция *цис*-VI с HBr в пентане при —78° предложена как препаративный метод получения *цис*-V. HBr с I в CH_3COOH при 25° дает смесь равновесных кол-в *цис*- и *транс*-V; в пентане при 0° и при —78° умеренные конц-ии HBr дают чистый *транс*-V; при высоких конц-иях HBr (при —78° в пентане) образуется некоторое кол-во *цис*-изомера. Циклич. механизм рассматривается как возможное объяснение для *цис*-присоединения. Я. Г.

25541 Д. Пиролиз ацетона. Теоретическое и практическое исследование работы кетеновой лампы. Жибо (Pyrolyse de l'acétone. Étude théorique et pratique d'une lampe à cétène. Gibaud Alain. Thèse de doctorat, Faculte des sciences, 1954), Ann. Univ. Paris, 1955, 25, № 1, 95—96 (франц.)

Для системы компонентов, образующейся при пиролизе ацетона (I) ($CH_2{=}CO$ (II), CH_4, CO, C_2H_6) и одновременно протекающем пиролизе II (дающем, кроме CO и CH_4, также C_2H_4), разработан метод определения двух из пяти компонентов по трем аналитически определенным. Пиролиз идет с участием свободных радикалов $C_2H_5\cdot$, $CH_3CO\cdot$ и $CH_3COCH_2\cdot$ (из I) и $CH_2\cdot$ (из II). Выход II возрастает с увеличением длины нити накала лампы и пропорционален конц-ии I в пределах до 95%. При часовой производительности не свыше 0,8 моля II в час, выход II в процентах от теоретич. не зависит от производительности. Б. М.

См. также: Обзоры за 1952—1954 гг. 38510—38512. Строение органич. соед. 24804, 24805, 24846, 24855, 24859. 24901, 25573, 25673, 25683, 25765, 25766, 25768, 25769, 25771, 25777, 25781, 25797, 25806, 25816, 25826. 25828, 25829, 25831—25834, 25836, 25838, 25843—25845, 25848, 26600. Реакционная способность 25805. Механизм и кинетика р-ций 24845, 25147, 25160—25171, 25196, 25208, 25213, 25274—25276, 25543, 25552, 25554, 25556, 25558, 25563, 25580, 25594, 25773, 25824, 25891

СИНТЕТИЧЕСКАЯ ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

25542. Применение скелетного Ni-катализатора для восстановления органических соединений. Вэн Цзунь-яо (利用鎳鋁接觸劑還原有機化合物. 翁尊堯), 化學世界, Хуасюэ шицзе, 1955, № 8, 359—363 (кит.)

Обзор. Г. К.

25543. О реакциях замещения непредельных соединений. Домбровский (Про реакції заміщення у ненасичених сполук. Домбровський А. В.), Наук. зап. Чернівецьк. ун-ту, 1955, 11, № 2, 38—46 (укр.; рез. русс.)

На основании анализа литературного материала показано, что кроме р-ций присоединения в олефинах наблюдаются и р-ции винильного и аллильного замещения, причем последние в некоторых случаях могут протекать как основной процесс. Автор предлагает теоретич. обоснование р-ций аллильного и винильного замещений, наблюдаемых для всех классов ненасыщ. соединений. Для олефинов с разветвленной цепью не характерно винильное замещение H-атомов, и продукты винильного замещения образуются в результате других процессов. Для разветвленных олефинов, напротив, характерно винильное замещение H-атома. Разобрано ориентирующее влияние функциональных заместителей и установлено большое сходство р-ций замещения непредельных и ароматич. соединений Л. К.

25544. Изучение озонолиза. III. Расщепление алкеновых озонидов с помощью алюмогидрида лития. Гринвуд (Studies in ozonolysis. III. Cleavage of alkene ozonides with lithium aluminum hydride. Greenwood Fred L.), J. Organ. Chem., 1955, 20, № 6, 803—807 (англ.)

Исследовалась р-ция восстановительного расщепления алкеновых озонидов с $LiAlH_4$. Показано, что эта р-ция протекает в эквимолекулярных кол-вах с расщеплением по месту прежней C=C-связи исходного алкена и с выделением 1 моля H_2 на 1 моль озонида: $RCHO_3CHR + LiAlH_4 \rightarrow LiAlO(OCH_2R)_2 + H_2$. После гидролиза получают с высокими выходами соответствующие спирты. Исходный 3-октенозонид получают пропусканием 10,6 часа озонированного O_2 (452 *мг* O_3 в час) в р-р 11,22 *г* октена-3 в 150 *мл* *н*-пентана при т-ре от —42 до —38°. После продувания N_2 к р-ру озонида при —10° добавляют р-р 149 ммоля $LiAlH_4$ в 150 *мл* эфира. Смесь после 15 мин. кипячения оставляют стоять на 12 час., гидролизуют при —7° (20 *мл* конц. H_2SO_4 в 125 *мл* воды), водн. вытяжку 72 часа извлекают эфиром и объединенную пентан-эфирную вытяжку фракционируют, получают *н*-C_3H_7OH, выход 87,4%, и *н*-$C_5H_{11}OH$, выход 87%. Аналогично, пропуская 9,86 часа озонированный O_2 (487 *мг* O_3 в час) в р-р 9,82 *г* гептена-2 в 150 *мл* очищ. *н*-пентана и обрабатывая озонид эфир. р-ром $LiAlH_4$ (125 *мл* эфира и 146 ммолей $LiAlH_4$), получают *н*-$C_5H_{11}OH$, выход 88,6%, и C_2H_5OH, выход 21%; из октена-1 в *н*-пентане получают *н*-$C_7H_{15}OH$, выход 93%. А. Д.

25545. Синтез альдегидов при комнатной температуре реакцией между олефинами, дикобальтооктакарбонилом и водородом. Пино, Эрколи, Кальдерацо (Sintesi di aldeidi a temperatura ambiente per reazione fra olefine dicobalto-ottacarbonile e idrogeno. Pino P., Ercoli R., Calderazzo F.), Chimica e industria, 1955, 37, № 10, 782—786 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Надлежащим подбором соотношений олефина [этилен (I), пропилен (II), изобутилен (III), циклогексен (IV)], $(Co(CO)_4)_2$ и H_2 (давл. 200—300 *ат*) удается осуществить при 21—31° в *н*-гептане или толуоле «сте-

хиометрич.» синтез альдегидов по схеме: $2RCH{=}CHR' + (Co(CO)_4)_2 + 2H_2 \rightarrow 2RCH(CHO)CH_2R' + {}^1/_2\,(Co(CO)_3)_4$. Скорость р-ции снижается в порядке **I**, **II**, **III**, **IV** и сильно зависит от давления H_2. Введение даже малых кол-в CO сильно снижает скорость р-ции, аналогично тому, как это имеет место при каталитич. синтезе альдегидов. В отсутствие олефина р-ция приводит к образованию $HCo(CO)_4$ по схеме: $(Co(CO)_4)_2 + H_2 \rightleftarrows 2HCo(CO)_4$. Л. Я.

25546. Алкоголяты как конденсирующие агенты реакции ацетона с хлороформом. Ахмад (Alkoxides as condensing agents for acetone and chloroform. Ahmad Mofiz-ud-din), Pakistan J. Scient. Res., 1955, **7**, № 2, 79 (англ.)

В качестве конденсирующих агентов в р-ции ацетона (**I**) с $CHCl_3$ (**II**) до трихлорметилдиметилкарбинола (**III**) применены метилат и этилат Na. К 0,5 моля **I** и 3,5 моля **II** прибавляют при —10° р-р CH_3ONa (из 11,5 *г* Na и 125 *мл* абс. CH_3OH), перемешивают 3 часа при —10° и выливают в смесь льда и рассчитанного кол-ва H_2SO_4. **III** извлекают $CHCl_3$, выход 65,4%, т. пл. 95—96° (высушен в вакууме); с C_2H_5ONa при —10° получено 56,4% **III**, с KOH (—10°) 51,3% **III**. Л. К.

25547. Новый синтез симметричных и несимметричных сопряженных полиацетиленовых соединений. Ходкевич, Кадьо (Nouvelle synthèse de composés polyacétyléniques conjugués symétriques et dissymétriques. Chodkiewicz Wladyslaw, Cadiot Paul), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 16, 1055—1057 (франц.)

Сопряженные полиацетиленовые соединения (**I**) различного строения получены по р-ции: $RC{\equiv}CBr + {}$ $+ Cu(C{\equiv}C)_n\ R' \rightarrow RC{\equiv}C{-}(C{\equiv}C)_nR'$**I**. Cu-производное осаждают в водно-спирт., слегка аммиачной среде и медленно прибавляют к нему ацетиленовый бромид при —15—0°. Получены **I** (даны R, R′, *n*, выход в % и т. пл. в °С): $(CH_3)_2C(OH)$, $(CH_3)_2C(OH)$, 1, 95, 132; $(C_6H_5)_2C(OH)$, $(C_6H_5)_2C(OH)$, 1, 65, 146; $C_6H_4C_6H_4C(OH)$, $C_6H_4{-}C_6H_4C(OH)$, 1, 74, 267; $C_6H_4{-}$ $-C_6H_4C(OH)$, $(CH_3)_2C(OH)$, 1, 58, 153; C_6H_5, $(CH_3)_2C(OH)$, 1, 73, 56; C_6H_5, $(C_6H_5)_2C(OH)$, 1, 60, 86; HOOC, $(CH_3)_2C(OH)$, 1, 56, 117; HOOC, $(C_6H_5)_2C(OH)$, 1, 50, 102° (разл.); $(CH_3)_2C(OH)$, $(CH_3)_2C(OH)$, 2, 66, 154; $(C_6H_5)_2C(OH)$, $(C_6H_5)_2C(OH)$, 2, 51, 158. Аналогичный синтез симметричных ацетиленовых соединений может быть проведен действием Cu_2Cl_2 на Br-производное соответствующего ацетиленового соединения; так получены диметилоктадииндиол и дифенилдиацетилен, выходы ~80%. Л. К.

25548. Синтез изомерных рядов *d,l*-3,3-диалкил-3-оксипропионовых кислот. Байкут (Synthese isomerer Reihen von *dl*-3,3-Dialkyl-3-oxy-propionsäuren. Baykut Fikret), Istanbul Üniv. fen. fak. mec., 1954, **C19**, № 1, 50—52 (нем.; рез. турец.)

Реакцией Реформатского из диалкилкетонов, Zn и $BrCH_2COOC_2H_5$ (**I**) синтезировано 10 новых *d,l*-3,3-диалкил-3-оксипропионовых к-т (**II**). К 0,7 *г* гранулированного Zn + кристаллик J_2 добавляют р-р 0,01 моля диалкилкетона, 0,01 моля **I** в 5 *мл* C_6H_6 и 5 *мл* толуола, нагревают до начала р-ции, кипятят 2 часа, разлагают 10 *мл* 10%-ной HCl, экстрагируют эфиром. Для очистки **II** растворяют в 10%-ном KOH, р-р промывают эфиром и подкисляют 10%-ной H_2SO_4. Получены следующие **II** (приведены *н*-алкилы и т. пл. в °С (из петр. эф. или метилацетата)): C_2H_5, $C_{11}H_{23}$, 37,5—39; C_3H_2, $C_{11}H_{73}$, 47,5; C_4H_9, $C_{10}H_{21}$, 50—51,5; C_4H_9, $C_{11}H_{23}$, 40—41,5; C_2H_5, $C_{14}H_{29}$, 67,8—69; C_3H_7, $C_{13}H_{27}$, 57,6—59; C_4H_9, $C_{12}H_{25}$, 58,3—59,5; C_5H_{11}, $C_{11}H_{23}$, 29—31 и 32,5—34,7; C_6H_{13}, $C_{10}H_{21}$, 46,8—48,6 и 47,5—49,3; C_7H_{15}, C_9H_{19}, 32,7—34,6 и 35,5—38,2. Три последние к-ты обладают двумя т-рами плавления: низшая у свежеперекристаллизованного в-ва, высшая у в-ва, хранившегося в течение трех месяцев. М. Л.

25549. О некоторых реакциях галоидзамещенных ацетиленовых карбинолов. Жюлья, Сюрзюр (Sur quelques réactions des carbinols acétyléniques halogénés. Julia Marc, Surzur Jean-Marie), C. r. Acad. sci., 1954, **238**, № 10, 1130—1132 (франц.)

Действием на 1-(хлорэтинил)-циклогексанол-1 (**I**) избытком реактива Дениже получен 1-(хлорацетил)-циклогексанол-1 (**II**), выход 30%, т. пл. 65°. Попытки аналогичной гидратации бромзамещ. аналога **I** не удались. При гидролизе **II** получен 1-(оксиацетил)-циклогексанол-1, т. пл. 89°. При обработке галоидзамещ. ацетиленовых карбинолов спирт. щелочью с целью осуществить гидратацию по тройной связи в обратном порядке наступает распад. После предварительной защиты OH-группы действием дигидропирана (продолжительность р-ции 2—3 дня), кипячением с 40%-ным р-ром KOH в CH_3OH (24 часа) с последующим гидролизом продукта р-ции в кислой среде удается получить к-ты этиленового ряда, выход 40—50%. Из **I** таким образом получена циклогексенуксусная-1 к-та, из диметилхлорэтинилкарбинола — 2,2-диметилакриловая к-та, из метилэтилхлорэтинилкарбинола — смесь 3-метилпентен-2-овой и 3-метилпентен-3-овой к-т, которые при гидрировании превращаются в 3-метилвалериановую к-ту. М. Б.

25550. Реакция винилацетата с алифатическими соединениями, содержащими гидроксильную группу. Новый синтез простых виниловых эфиров. Эйдельман (The reactions of vinyl acetate with aliphatic hydroxy compounds. A new synthesis of vinyl ehters. Adelman Robert L.), J. Amer. Chem. Soc., 1953, **75**, № 11, 2678—2682 (англ.)

Описана новая р-ция винилацетата (**I**) с гидроксильными соединениями. Р-ция протекает при низких т-рах (—60°, —10°), в присутствии Hg^{2+}-солей сильных к-т за 0,25—3,5 часа с образованием простых виниловых эфиров и CH_3COOH. Во всех изученных случаях не наблюдалось винильной перегруппировки. Р-ция необратима, и при взаимодействии избытка винилбутилового эфира с CH_3COOH в присутствии $HgSO_4$ при —22° не удалось выделить **I**. С увеличением т-ры и длительности р-ции выход виниловых эфиров уменьшается и увеличивается выход других продуктов р-ции — ацеталей и ацетоксиацеталей; последние образуются медленнее, чем ацетали. Предложен следующий механизм р-ции: $CH_2{=}CHOCOCH_3 + HgSO_4 \rightarrow$ $\rightarrow [CH{=}CHHg]^{2+}SO_4^{2-}$ (A) $+ CH_3COCH$; $A + ROH \rightarrow$ $\rightarrow ROCH{=}CH_2 + HgSO_4$; $ROCH{=}CH_2 + ROH \rightarrow$ $\rightarrow (RO)_2CHCH_3$; ацетоксиацетали образуются далее из ацеталей и CH_3COOH. Легче всего образуются виниловые эфиры из **I** и первичных спиртов, труднее всего — из третичных. Наличие атома Cl в молекуле реагирующего спирта, повидимому, способствует ускорению р-ции, CN-группы, наоборот, ее замедлению. 1 моль метилгликолята (**II**), т. кип. 71°/41 *мм*, и 6 молей **I** в присутствии 0,005 *г* Cu-соли абиетиновой к-ты (**III** — соль), 1,8 *г* $(CH_3COO)_2Hg$ и 0,2 *г* H_2SO_4 перемешивают 2,5 часа при —22°, получают виниловый эфир метилгликолята, выход 40%, т. кип. 91—91,5°/93 *мм*, n_D^{20} 1,4236, d^{20} 1,05. Получены виниловые эфиры [т-ра р-ции в °С, время в часах, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, n_D (т-ра°С)] этанола —22, 1,75, 8, 35—37/750, 1,3768 (20); тетрагидрофурилового спирта —20, 2,5, 25, 80—81/45, 1,4480 (20); моновиниловый эфир пентандиола-1,5, —25, 3, 25, 92—95/9 и 118—119/35, 1,4461 (21); *бис*-виниловый эфир пентандиола-1,5, —25, 6, >30, 100—101/35, 1,4425 (20). 1 моль **II**, 6 молей **I**,

0,005 *г* **III**, 1,8 *г* $(CH_3COO)_2Hg$, 0,7 *г* H_2SO_4 перемешивают 20 мин., получают ацеталь метилгликолята, выход 71%, т. кип. 110—113°/3 *мм*, n_D^{22} 1,4297. При перемешивании этой же смеси в течение 85 час. при +25° получают ацетоксиацеталь метилгликолята, выход 59%, т. кип. 88,5—89,5°/9 *мм*, n_D^{24} 1,4158. В. С.

25551. Реакция диалкилацеталей α-кетоальдегидов с N-бромсукцинимидом. Новый синтез α-кетоэфиров. Райт (Reaction of dialkylacetals of α-ketoaldehydes with N-bromosuccinimide. A new synthesis for α-ketoesters. Wright John B.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 18, 4883—4884 (англ.)

α-Кетоэфиры (I) получены с хорошими выходами при действии N-бромсукцинимида (II) на диалкилацетали α-кетоальдегидов (III): $RCOCH(OR')_2$ **III** → → $[RCOC(Br)(OR')_2]$ → $RCOCOOR'$ **I**; **а** $R{=}CH_3$, $R'{=}C_2H_5$, **б** $R = CH_3$, $R' = C_4H_9$; **в** $R = (CH_3)_3C$, $R' = C_2H_5$; **г** $R = C_6H_5$, $R' = C_2H_5$. Смесь эквимолярных кол-в **II** и **IIIа** в 288 *мл* сухого CCl_4 осторожно нагревают, поддерживая слабое кипение, кипятят 3 часа, оставляют на 12 час., отфильтровывают сукцинимид, промывают сухим CCl_4, перегоняют, выход **Iа** 78%, т. кип. 48—52°/14 *мм*. Для удаления следов HBr **Iа** растворяют в эфире, промывают 1%-ным $NaHCO_3$, водой. Из 79,5 *г* **IIIб** получен **Iб**, выход 72%, т. кип. 74—77°/15 *мм*, n_D^{25} 1,4132. **IIIв** получают по р-ции Гриньяра взаимодействием $(CH_3)_3CMgCl$ (из 2,5 моля Mg) и 1 моля диэтоксиацетилпиперидина (**IV**) с выходом 82%, т. кип. 80,5—82°/15 *мм*, n_D^{25} 1,4128. Эквивалентное кол-во **IIIв** и **II** дают **Iв**, выход 78%, т. кип. 65—66°/15 *мм*, n_D^{25} 1,4096. **IIIг** получают по р-ции Гриньяра из C_6H_5MgBr и **IV** с выходом 56%, т. кип. 147,5—150°/2,2 *мм*, n_D^{25} 1,4992. 38,13 *г* **IIIг**, 49,8 *г* **II** и 136 *мл* сухого CCl_4 нагревают с обратным холодильником 18 час., сукцинимид отфильтровывают, фильтрат перегоняют в вакууме, выход **Iг** 73%, т. кип. 97°/2 *мм*, n_D^{25} 1,5145 (очищают аналогично **Iа**); ИК-спектр **Iг** идентичен спектру синтетич. образца. Л. К.

25552. Аминоалкилирование кетонов α-цианалкиламинами. Ларрамона (Aminoalcoylation des cétones par des α-cyanoalcoylamines. Larramona Henriette, m-lle), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 3, 319—321 (франц.)

Для проверки механизма аминоалкилирования кетонов исследована возможность проведения этой р-ции посредством α-цианалкиламинов. В условии р-ции последние представляют равновесную систему, состоящую из псевдосоли $R_2NCH(CN)$ — (**А**) и полностью ионизированного имина типа четвертичного аммониевого основания $[R_2N^+ = CH —](CN)^-$ (**Б**) (или весьма поляризованного соединения типа $(R_2N \overset{...}{—} CH —)^{\delta+} \cdots CH \cdots$ $\cdots Me^{\delta+}$ (**В**), где Me есть тяжелый металл (Ag или Hg). В данной системе в отсутствие Ag^+ или Hg^+ равновесие сильно сдвинуто в сторону **А**, в противоположность аминоалкилированию α-галоидоалкиламинами, где равновесие практически полностью сдвинуто в сторону формы типа **Б**. В обычных условиях р-ция между кетонами и α-цианалкиламинами не идет; это показывает, что механизм S_N2, требующий участия **А**, не имеет места. В присутствии Ag^+ или Hg^+, вызывающих ионизацию связей C — X (X — галоид) и C — CN (что способствует образованию **Б** и **В**) р-ция идет, следовательно механизм ее относится к мономолекулярному типу, включающему предварительную ионизацию реагента. Опыты аминоалкилирования пропиофенона (**I**) или дезоксибензоина (**II**) посредством диэтиламиноацетонитрила (**III**) или его хлоргидрата, проведенные в безводн. или водн. спирте (кипячение 36 час.), не дают результата. **I**, **III** и Ag_2CO_3 (по 1 молю) нагревают 36 час. в 99%-ном спирте, получают диэтиламино-3-фенил-1-метилпропанон-2 (**IV**), выход 20%; хлоргидрат, т. пл. 134°. В присутствии Hg_2CO_3 выход **IV** 60%. **II** и **III** в присутствии Hg_2CO_3 дают фенилакрилофенон, выход 10%, превращающийся в условиях р-ции в димер, т. пл. 110°. В присутствии следов Ag_3CO_3 р-ция не идет. Соли Hg дают лучшие результаты, чем соли Ag. Б. М.

25553. Об алифатических нитросоединениях. X. О восстановлении алифатических нитросоединений алюмогидридом лития. Дорнов, Гельрих (Über die Reduktion aliphatischer Nitroverbindungen mit Lithium-aluminium-hydrid. Über aliphatische Nitroverbindungen. X. Dornow Alfred, Gellrich Manfred), Liebigs Ann. Chem., 1955, **594**, № 3, 177—184 (нем.)

Восстановление $LiAlH_4$ (**I**) α-(2-фурил)-β-нитроэтилена (**II**), $C_6H_5CH{=}C(NO_2)COOC_2H_5$ (**III**), $C_6H_5CH_2CH(NO_2)OH$ (**IV**), $C_6H_5CH(OCH_3)CH(NO_2)CH_2OH$ (**V**), $C_6H_5CH{=}CHCH(OH)CH_2NO_2$ (**VI**), изонитрозобензальацетона (**VII**), (1-нитроциклогексил)-фенилкарбинола (**VIII**), $C_6H_5CH(OCH_3)CH_2NO_2$ (**IX**), 1,2-дифенил-2-нитроэтанола (**X**), $CH_3CH(NO_2)CH(OH)C_6H_5$ (**XI**), 2-нитрогексанола-3 (**XII**), *n*-$ClC_6H_4CH(NHC_2H_5)CH(NO_2)COOC_2H_5$ (**XIII**) приводит к соответствующим аминам с восстановлением двойной связи. В случае **VIII** и **X** (и частично **IV**) происходит расщепление на циклогексиламин (**XIV**) и $C_6H_5CH_2OH$ (**XV**), бензиламин и **XV**. Соответственно получены: α-(2-фурил)-β-аминоэтан (добавлением 0,015—0,003 моля **II** в 50—100 *мл* абс. эфира к 1 *M* р-ру **I**; 100% избытка **I**), выход 85%, т. кип. 154°; оксалат, т. пл. 170—171°; бензамид, т. пл. 80°; хлоргидрат, т. пл. 207—210° (из сп.-эф.); из **III** — $C_6H_5CH_2CH(NH_2)CH_2OH$ (аналогично), выход 72%; оксалат, т. пл. 160—163°; $C_6H_5CH_2CH(NH_2)OH$ (добавлением 100% избытка **I** к **IV**), выход 61%; оксалат, т. пл. 235—236° (из сп.); бензамид, т. пл. 147—148° и **XV**, выход 26%; смесь диастереомеров $C_6H_5CH(OCH_3)CH(NH_2)CH_2OH$ (**XVI**) (**V** к 100% избытка **I**), выход 81%, т. пл. хлоргидрата 170° (из ацетона); $C_6H_5CH_2CH_2CH(OH)CH_2NH_2$ (**XVII**) (аналогично), выход 52%, т. кип. 157°/11 *мм*, оксалат, т. пл. 223° (**XVII** получен также из **VII** с выходом 31%); (1-аминоциклогексил)-фенилкарбинол (100% избытка **I** к **VIII**), выход 5%, т. пл. 136—137° (из лигр.); хлоргидрат, т. пл. 176—178° (из C_4H_9OH-$(C_4H_9)_2O$), **XIV**, выход 80%, и **XV**, выход 71%; $C_6H_5CH(OCH_3)CH_2NH_2$ (**IX** к 30% избытка **I**), выход 100%; т. пл. оксалата 151—152° (из сп.); хлоргидрата 157—158°; смесь норэфедрина и нор-*изо*-эфедрина (100% избытка **I** к **XI**) с выходом 25%; из **XII** получен 2-аминогексанол-3, выход 45%; т. пл. оксалата 105—106° (из ацетона-эф.), *n*-нитробензамида 148—149° (из бзл.). Восстановлением **XIII** 80% избытка **I** и добавкой эфир. HCl получен хлористый этил-(*n*-хлорбензил)-аммоний, выход 90%, т. пл. 235—236° (из сп.). Восстановлением **X** Zn-пылью и H_2SO_4 (45°) получены: 1,2-дифенил-2-бензиламиноэтанол (**XVIII**), т. пл. 147—149° (из лигр.) и *изо*-**XVIII** с т. пл. 128—129°, с общим выходом 42%. **XVIII** получен также восстановлением **I** бензиламинодезоксибензоина (**XIX**), выход 60%. Р-р 8,5 *г* бензоина и 4,3 *г* бензиламина в 75 *мл* C_6H_6 с добавкой эфир. HCl кипятят 30 мин., отделяя пары воды и выделяют **XIX**. К смеси 21 *г* C_6H_5CHO и 21 *г* $NaHSO_3$ в 100 *мл* воды прибавляют по каплям (2 часа, 70—80°) теплый р-р 26 *г* нитроциклогексана в 80 *г* 10%-ного р-ра NaOH и экстрагируют эфиром **VIII**, выход 23%, т. пл. 77—78° (из петр. эф.). Ацетилированием 5,5 *г* **VIII** в 25 *мл* $(CH_3CO)_2O$ при 0° (следы H_2SO_4) получают ацетокси-(1-нитроциклогексил)-фенилметан, выход 100%, т. пл.

93—94° (из петр. эф.). К р-ру 7,7 *г* C_6H_5CHO и 7,7 *г* $NaHSO_3$ в воде прибавляют по каплям 10 *г* фенилнитрометана (XX) в 58 *г* 5%-ного NaOH и экстрагируют X; диастереомер не найден, выход 22%, т. пл. 97—98° (из бзл.-петр. эф.). Аналогично из XX и фурфурола получают β-фенил-α-(2-фурил)-β-нитроэтанол, выход 14%, т. пл. 95—97° (из бзл.-петр. эф.). Восстановление 1,2 *г* *изо*-1,2-дифенил-2-бензальаминоэтанола в 50 *мл* тетрагидрофурана 0,15 *г* I в 20 *мл* эфира приводит к *изо*-XVIII с выходом 92%, т. пл. 130—131° (из лигр.). Сообщение IX см. РЖХим, 1955, 26110. Л. К.

25554. Об алифатических нитросоединениях. XI. О некоторых превращениях ω-нитроацетофенона. **Дорнов, Зассенберг** (Über einige Umsetzungen des ω-Nitroacetophenons. Über aliphatische Nitroverbindungen. XI. Dornow Alfred von, Sassenberg Werner), Liebigs Ann. Chem., 1955, **594**, № 3, 185—191 (нем.)

Исследована р-ция ω-нитроацетофенона (I) с *о*-фенилендиамином (II) в присутствии $Na_2S_2O_4$ (III), ведущая к образованию 2-фенилхиноксалина (IV). Механизм р-ции состоит в восстановлении NO_2-группы в I в оксимную и в последующей конденсации образовавшегося изонитрозокетона с II с отщеплением NH_2OH и получением IV. Аналогично реагируют другие ароматич. орто-диамины. 0,01—0,02 моля I и диамина растворяют в 50—80 *мл* 50%-ного спирта, добавляют при нагревании 7—10 *г* II, отгоняют часть спирта и разб. NaOH при охлаждении осаждают хиноксалин; выход IV 48%, т. пл. 78° (из разб. сп.); иодметилат, т. пл. 221° (разл. из сп.). IV получен также из ω-бром-ω-нитроацетофенона, II и III. Из I и 3,4-диаминотолуола получены: 6-метил-2-фенилхиноксалин, выход 76%, т. пл. 135° (из водн. сп.); иодметилат, т. пл. 222°, и из маточного р-ра — 7-метил-2-фенилхиноксалин, т. пл. 79°. 1,2-диаминонафталин образует с I 2-фенил-5,6-бензхиноксалин и 3-фенил-5,6-бензхиноксалин, выход смеси 80%, т. пл. 120—130°. Из 9,10-диаминофенантрена, CH_3COONa и I получен 2-фенил-5,6,7,8-дибензхиноксалин, выход 58%, т. пл. 196° (из сп.). ω, *п*-Динитроацетофенон с II дает 2-(*п*-нитрофенил)-хиноксалин, выход 25%, т. пл. 184—185° (из сп.). Нагреванием 4 часа р-ра жирного диамина и I в спирте или диоксане получены: бензгидразид (из $H_2NNH_2 \cdot H_2O$ и I), выход 65%, т. пл. 112°; N,N′-дибензоилэтилендиамин (из этилендиамина и I), выход 40%, т. пл. 246°; N,N′-дибензоилгексаметилендиамин (из I и гексаметилендиамина), выход 26%, т. пл. 155°. При р-ции I с CH_3COCl, C_2H_5COCl, C_3H_7COCl, CH_3COBr, $(CH_3CO)_2O$ (V) в присутствии $AlCl_3$ неожиданно образуется хлоризонитрозоацетофенон (VI). 0,01 моля I суспендируют в абс. эфире, добавляют 0,02 моля $AlCl_3$, после отделения масла прибавляют по каплям 0,01 моля галоидангидрида к-ты, нагревают 1 час (в случае V 5—8 час.), выливают на лед и экстрагируют VI, выход 90—95%, т. пл. 131—132° (из бзл.-петр. эф.). Аналогично из I, CH_3COBr и $AlBr_3$ получен бромизонитрозоацетофенон (VII), выход 85—90%, т. пл. 138—139° (из бзл.-петр. эф.). Строение VII доказано образованием с $C_6H_5NH_2$ (VIII) анилиноизонитрозоацетофенона, полученного также из VI и VIII. Из VI и *о*-толуидина (1 : 2) в абс. эфире получен *о*-толуидиноизонитрозоацетофенон, выход 93%, т. пл. 129° (из бзл.-петр. эф.). Восстановление VI при помощи $LiAlH_4$ ведет к аминометилфенилкарбинолу, выход оксалата 51%, т. пл. 236°. Обсуждается механизм образования VI и VII. Л. К.

25555. Об алифатических нитросоединениях. XII. О некоторых дальнейших превращениях ω-нитроацетофенона. **Дорнов, Мюллер, Люпферт** (Über einige weitere Umsetzungen des ω-Nitroacetophenons. Über aliphatische Nitroverbindungen XII. Dornow Alfred von, Müller Arno, Lüpfert Siegfried), Liebigs Ann. Chem., 1955, **594**, № 3, 191—198 (нем.)

ω-Нитроацетофенон (I) присоединяет фуральметиламин (II) в $(CH_3CO)_2O$ (III) в присутствии пиридина (IV) с образованием $C_6H_5COCH(NO_2)CH(NHCH_3)C{=}CHCH{=}CHO$ (V). В отсутствие IV наблюдается осмоление смеси. Аналогично из $C_6H_5CH{=}NCH_3$ (VI) и I получен α-нитрохалкон $C_6H_5CH = C(NO_2)COC_6H_5$ (VII), добавка $(C_2H_5)_2NH$ (VIII) вызывает осмоление. VII не присоединяет NO_2CH_2COOR, $CNCH_2COOR$, $CH_2(COOR)_2$. Триметиламмониевая соль I гладко присоединяет фенилизоцианат (IX) с образованием $C_6H_5COCH(NO_2)CONHC_6H_5$ (X), легко распадающегося в спирте—HCl на $C_6H_5COOC_2H_5$ и $HON{=}CClCONHC_6H_5$ (XI). Восстановление X амальгамой Al ведет к $C_6H_5CH(OH)CH(NH_2)CONHC_6H_5$ (XII) в *трео*- и *эритро*-формах. I содержит очень реакционноспособную CH_2-группу: из I и HCHO в присутствии $(CH_3)_3N$ получен $[C_6H_5COCH(NO_2)]_2CH_2$ (XIII); по р-ции Манниха из I, HCHO и пиперидина (XIV), морфолина (XV), VIII или $(CH_3)_2NH$ получены $C_6H_5COCH(NO_2)CH_2R$ (XVIа—г) [а $R{=}NC_5H_{10}$, б $R{=}N(CH_2CH_2)_2O$, в $R{=}N(C_2H_5)_2$, г $R{=}N(CH_3)_2$], расщепляющиеся конц. HCl на C_6H_5COOH и $HOOCCH_2R$. Выход XVIа значительно повышается при замене смеси HCHO и XIV на метилен-*бис*-пиперидин, а также прибавлением 0,01 *экв* 1 н. HCl и в особенности 1 *экв* CH_3COOH. К суспензии 1,6 *г* I в 10 *мл* абс. эфира добавляют р-р 1,1 *г* II и 1,1 *г* III в 10 *мл* эфира, 3 капли IV и отфильтровывают V, выход 58%, т. пл. 130° (разл., из сп.). К суспензии 8,25 *г* I в 50 *мл* эфира добавляют р-р 6 *г* VI и 5,6 *г* III в 50 *мл* эфира, встряхивают, нагревают 3 часа, выделяют VII, выход 48%, т. пл. 92° (из CH_3OH). К суспензии 20 *г* I в 150 *мл* эфира, прибавляют по каплям при 0° 75 *мл* 10%-ного р-ра $(CH_3)_3N$ в C_6H_6, через 10 мин. добавляют р-р 16,2 *г* IX в 30 *мл* эфира, перемешивают 2 часа и отфильтровывают триметиламмониевую соль X, к которой добавляют 200 *мл* воды и 15 *мл* конц. HCl в 50 *мл* воды, перемешивают 1 час и отфильтровывают X, выход 83%, т. пл. 165° (разл., из CH_3OH). Суспензию 4 *г* X в 30 *мл* эфира насыщают на холоду HCl (газом), через 2 дня (0°) выливают в 200 *мл* воды и экстрагируют XI, выход 68%, т. пл. 185° (разл., из хлф.). К 4,5 *г* X в 100 *мл* эфира добавляют 30 *г* амальгамы Al и немного воды, перемешивают 2,5 часа, экстрагируют эфиром, остаток после отгонки эфира растворяют с этилацетате, обрабатывают разб. HCl, выделяют XII, выход 22%. Из р-ра XII в C_6H_6 выделяют изомер с т. пл. 141—142° (из бзл.); к упаренному на 50% р-ру прибавляют эфир, выделяется изомер с т. пл. 154°. К р-ру 6,6 *г* I в 100 *мл* этилацетата добавляют 10%-ный р-р $(CH_3)_3N$ в C_6H_6 и 25 *мл* р-ра HCHO в эфире, перемешивают 30 мин. промывают разб. HCl и водой, после отгонки р-рителя выделяют XIII, выход 36%, т. пл. 151° (из CH_3OH). Смесь 2,6 *г* XIV, 3,2 *г* 30%-ного HCHO и 80 *мл* CH_3OH и 1,8 *г* лед. CH_3COOH, прибавляют по каплям к р-ру 5 *г* I в CH_3OH и отфильтровывают XVIа, выход 80%, т. пл. 130° (разл.). Аналогично из 2,6 *г* XV, 3,2 *г* формалина, 1,8 *г* лед. CH_3COOH, 5 *г* I и 80 *мл* CH_3OH получают XVIб, выход 73%, т. пл. 122° (разл.); из 4,5 *г* 30%-ного р-ра $(CH_3)_2NH$, 3,2 *г* формалина, 1,8 *г* лед. CH_3COOH и 5 *г* I получен XVIг, выход 85%, т. пл. 120° (разл.). К 0,8 *г* VIII добавляют 20 *мл* эфир. р-ра HCHO и 1,65 *г* I в 60 *мл* эфира и отфильтровывают XVIв, выход 68%, т. пл. 95° (разл.). Р-р 5 *г* XVIа кипятят в избытке конц. HCl, отделяют C_6H_5COOH (2 *г*), из остатка после отгонки эфира выделен хлоргидрат пиперидиноуксусной к-ты. Аналогично из XVIг получен $HCl \cdot (CH_3)_2NCH_2COOH$. Л. К.

25556. Высокотемпературное окисление 2,2,4-триметилпентана и 2,2-диметилбутана. Раст, Колламер (The high temperature oxidations of 2,2,4-trimethylpentane and 2,2-dimethylbutane. Rust Frederick F., Collamer David O.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 4, 1055—1058 (англ.)

Показано, что р-ция окисления 2,2,4-триметилпентана (I) и 2,2-диметилбутана (II) протекает по свободнорадикальному механизму. Основные изменения состоят в распаде **I** и **II** до олефинов. При пропускании смеси **I** (6,75 моля, скорость 50 *мл/мин*) и O_2 (3,39 моля, скорость 0,5 *мл/мин*) через пирексовую трубку (2,5/60 *см*) при 450—475° образовались (в молях): вода (**III**) 3,26; CO (**IV**) 1,50; изобутилен (**V**) 1,49; метан (**VI**) 0,58; пропилен (**VII**) 0,41; ацетон (**VIII**) 0,18; формальдегид (**IX**) 0,14; CO_2 (**X**) 0,12; ацетальдегид (**XI**) 0,12; этилен (**XII**) 0,11; окись изобутилена (**XIII**) 0,10; водород (**XIV**) 0,10; метилакролеин (**XV**) 0,9; изомасляный альдегид (**XVI**) 0,08; 2,2,4,4-тетраметилтетрагидрофуран (**XVII**) 0,05; окись 1-*трет*-бутил-2-метилтриметилена (**XVIII**) 0,047; изобутан (**XIX**) 0,047; пропан (**XX**) 0,034; 2-метилбутен-1 (**XXI**) 0,035; 2-метилбутен-2 (**XXII**) 0,021; 2,4,4,-триметилпентен-1 (**XXIII**) 0,023; изобутиленгликоль (**XXIV**) 0,018; 2,5-диметилгексен (**XXV**) 0,007; 2,4,4-триметилпентен-2 (**XXVI**) $< 0{,}003$ и бутен-1 (**XXVII**), этан (**XXVIII**), α-дикетон (**XXIX**), тетраметилметан (**XXX**), триметилацетальдегид (**XXXI**), 2,4-диметилпентен (**XXXII**), 4,4-диметилпентен (**XXXIII**) в кол-вах $< 0{,}01$ моля. Из смеси **II** (7,5 моля, скорость 63 *мл/мин*) и O_2 (5,2 моля, скорость 0,5 *мл/мин*) при 420—450° образовались (в молях): **III** 4—5; **IV** 2,48; **V** 0,39; **VI** 0,915; **VII** 0,019; **VIII** 0,44; **IX** 0,12; **X** 0,25; **XII** 0,7; **XIV** 0,17; **XV** $< 0{,}1$; **XXI** 0,108; **XXII** 0,22; **XXVIII** 0,094; 3,3-диметилбутен-1 (**XXXIV**) 0,126; окись 1,2,2-триметилтриметилена (**XXXV**) 0,072; бутены, тиглиновый альдегид (**XXXVI**), метилизопропилкетон (**XXXVII**) в кол-вах $< 0{,}1$ моля, а также спирт и этиленгликоль. **VIII**, **XI**, **XV**, **XVI**, **XXXI**, и **XXXVI** идентифицировались в виде 2,4-динитрофенилгидразонов; **IV**, **V**, **VI**, **VII**, **X**, **XII**, **XIV**, **XIX**, **XX**, **XXI**, **XXII**, **XXVII**, **XXVIII**, **XXX** — по масс-спектрам; **XIII**, **XXIII**, **XXVI** и продукты гидрирования **XXV**, **XXXII**, **XXXIII** — по ИК-спектрам (для **XVII**, **XVIII**, **XXXV** и гидрированного **XXV** даны кривые ИК-спектров); **IX** определялся колориметрически с 1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислотой; **XXIX** выделен в виде глиоксима никеля. **XVIII** синтезирован дегидратацией H_2SO_4 гликоля $(CH_3)_2C(CH_2OH)CHOHCH(CH_3)_2$. Механизм р-ции окисления состоит в том, что при 450° в присутствии O_2 атакуются первичные Н-атомы метильных групп **I** (механизм инициирующего действия O_2 не выяснен) и образуются неустойчивые свободные радикалы. Последние, претерпевая β-расщепление, дают олефины (**V**, **VII**, **XXIII**, **XXV**, **XXXII**, **XXXIII**) и осколки радикалов ($\dot{C}H_3$, $\dot{H}$, $(CH_3)_3C\dot{C}H_2$ и др.). Осколки радикалов атакуют атомы Н других молекул и образуют **VI**, **XIV**, **XIX**, **XXX**, или в случае радикала типа изобутила, теряя метильную группу, дают новые кол-ва **V** и **VII**. Высказано предположение, что образование углеродного скелета амиленов и **XXV** осуществляется путем скелетной изомеризации типа (*А*) → (*Б*) или (*В*) → (*Г*), а не путем присоединения меньших радикалов к олефинам.

```
    C     C          C           C          C           C
    |     |          |           |          |           |
 C—C—C—C;       C—C—C—C—C;          C—C—C;       C—C—C—C
    |     |          |           |          |           |
   —C  A  C                 Б    C         —C  В           Г
```

Параллельно с основной р-цией расщепления первоначальных радикалов протекает и р-ция соединения радикалов C_8 с O_2 и образования промежуточных гидроперекисей. Как конечные продукты этой р-ции изолированы **XVII** и **XVIII**, представляющие практич. интерес, но та же р-ция может привести и к образованию олефинов C_7, которые претерпевают дальнейшее расщепление и не могут быть изолированы. **XV**, **XVI** и **XXXI** образовались через стадию гидроперекисей. Механизм окисления **II** аналогичен. Х. Г.

25557. Превращения бутадиена-1,3 на алюмосиликатном катализаторе. Сергненко С. Р., Жданова Н. В., Докл. АН СССР, 1955, **104**, № 5, 737—740

Изучено превращение бутадиена-1,3 (I) над алюмосиликатным катализатором (II) при 250° (100 *мл* **II**, скорость **I** 7 *л/час*). При продолжительности опыта 4 часа выход жидкого катализата 33%, в 6-часовом опыте 27,7%, соответственно отложения **II** составляли 29,8 и 22,7%. При экстракции отложений на **II** бензолом получена твердая масса с мол. в. 707, C 89,94%, H 9,10%. Жидкий катализат разгонялся на колонке в 35 теоретич. тарелок; ∼40% жидких углеводородов соответствует продуктам димеризации **II**, ∼15% (т. кип. 97—120°) отвечает смеси предельных и непредельных алифатич. углеводородов. Соединения циклопентана отсутствуют. Фракции от 133 до 142° состоят на 90% из этилбензола (40%) и трех изомеров ксилола (50%). Около $^1/_3$ катализата (т. кип. 151—300°) представляет собой, повидимому, продукты циклич. полимеризации **I**. Отдельные узкие фракции катализата охарактеризованы по n_D^{20}, d_4^{20}, мол. весу, иодным числам, продуктам окисления и спектральным анализом. Л. П.

25558. Свойства метиленовой группы с 1,4-диенах. I. Каталитическая полимеризация пентадиена-1,4. Граммит, Чадд (Properties of the methylene group in 1,4-dienes. I. Catalytic polymerisation of 1,4-pentadiene. Grummitt Oliver, Chudd C. C.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1955, **32**, № 8, 454—459 (англ.)

В связи с проблемой полимеризации высыхающих масел, имеющих несопряженные двойные связи, изучена полимеризация пентадиена-1,4 (I) в присутствии катализаторов — антрахинона (II), антрахинон-β-карбоновой к-ты (III), β-хлорантрахинона (IV), SO_2 (V) и NaOH (VI) при 200—250°. Продуктами р-ции являются димеры (VII) и полимеры (VIII); обнаружить пентадиен-1,3 (IX) не удается. Активность катализаторов, определявшаяся по выходу **VIII**, уменьшается в ряду **VI** > **V** > **IV** > **III** > **II**. Изучено взаимодействие **I** с **IX** при 250° в присутствии **II**, **V** и **VI**; показано, что **II** и **V** слабо катализируют образование **VIII**, а **VI** катализирует образование **VII** и **VIII**. Рассмотрен механизм изомеризации **I** → **IX** и высказано предположение, что катализ хинонами идет по радикальному механизму, а в случае **V** или **VI** — механизм полярный. Для получения **I** пропускают 5,48 моля сухого HCl (газа) в р-р 4,54 моля паральдегида в 4,34 моля этанола при —5°, отделяют верхний слой — этил-α-хлорэтиловый эфир (X), пропускают в него N_2 и высушивают $CaCl_2$, выход 87—92%. К 3,92 моля **X** прибавляют 3,92 моля Br_2 (при охлаждении), затем пропускают N_2, получают этил-α, β-дибромэтиловый эфир (XI), выход 66—73%, т. кип. 70—75°/27 *мм*, n_D^{20} 1,5097—1,5102. **X** и **XI** — лакриматоры; **X** быстро гидролизуется на воздухе и осмоляется > 0°. Р-цией 2,5 моля **XI** с аллилмагнийбромидом (10% избытка) в эфире получен α-аллил-β-бромэтилэтиловый эфир (XII), выход 77—82%, т. кип. 72—75°/21 *мм*, n_D^{20} 1,4606. 1,97 моля **XII** в 550 *мл* *н*-бутанола нагревают 5—6 час. с 8,4 *г-атома* Zn-пыли и 2 *г* безводн. $ZnCl_2$ (катализатор), отгоняя **I**, выход 72—76%, т. кип. 25,5—26°, n_D^{20} 1,3887. **IX** получен дегидратацией пентен-3-ола-2

над Al_2O_3 при 460°, выход 62%, т. кип. 41,5—42,3°, n_D^{20} 1,4309. Полимеризацию **I** (65 *г* в опыте) проводили в стальной бомбе с магнитной мешалкой. Продукты р-ции разделяли перегонкой. В фракции C_5 практически отсутствовал **IX**, судя по УФ-спектру, а также по колориметрич. пробе с хлористым *п*-нитрофенилдиазонием. Тем не менее, наличие димера, т. кип. 168—182°, n_D^{20} 1,4672—1,4733, повидимому, указывает на то, что по крайней мере часть **I** изомеризуется в **IX** и затем наступает димеризация. Ниже приведены результаты опытов по полимеризации (перечисляются катализатор (в кол-ве 0,8%), т-ра в °C, давление (начальное — конечное) в *ат*, время в часах, выход димера в %, выход полимера в %): —, 250, 62—57,7, 36, 1,5, 6,9; **II**, 195, 32,8 (нач.), 36, —, —; **II**, 225, 52,9—51,1, 36, 0,5, 4,9; **II**, 250, 65,7 (нач.), 12, 0,9, 16,5; **II**, 250, 65,7—54,7, 36, 2,8, 16,8; **III**, 250, 65,7—51,1, 36, 2,9, 22,3; **IV**, 250, 65,7—51,1, 36, 3,5, 21,1; **V**, 250, 65,7—40,1, 36, 6,2, 34,9; **VI**, 250, 65,7—29,2, 36, 18,3, 38,3. Смесь 10 *г* **I** и 10 *г* **IX** нагревали 36 час. при 250° (начальное давл. 25,5 *ат*); ниже перечисляются катализатор (в кол-ве 2,5%), выход димера в %, выход полимера в %: —, 23,5, 27,5; **II**, 21, 35,5; **V**, 19, 40,5; **VI**, 52, 37,5. **IX** в продуктах р-ции не обнаружен. Из полученных данных сделан вывод, что **II** и **V** в значительной степени катализируют изомеризацию — полимеризацию **I**, но в малой степени — взаимодействие **I** с **IX**. А. Ф.

25559. Синтез гептадиена-2,4. Ратс, Шрайнер (Synthesis of 2,4-heptadiene. Raths Fred W., Shriner R. L.), Proc. Iowa Acad. Sci., 1953 (1954), **60,** 304—307 (англ.)

При попытке синтезировать индивидуальный изомер гептадиена-2,4 (**I**) пиролизом 3,4-диацетоксигептана (**II**) получена смесь *цис-транс*-форм **I**, при разгонке которой выделен ряд фракций, дающих при гидрировании *н*-C_7H_{16}. Р-р 4 молей этилформиата в 500 *мл* эфира добавляли к 8,1 моля *н*-C_3H_7MgBr в 2,5 *л* абс. эфира, смесь обрабатывали обычным способом, получили гептанол-4, выход 74%, т. кип. 57,0—57,5°/10 *мм*. Дегидратацией гептанола-4 (Al_2O_3, 300—310°) получен гептен-3, выход 84%, т. кип. 94—95°. К смеси 2,9 моля гептена-3 и 885 *мл* HCOOH при перемешивании (20°, 5 час.) добавляли 3 моля 30%-ной H_2O_2, затем промывали насыщ. р-ром $FeSO_4$, органич. слой кипятили 1 час с 3 н. спирт. KOH, C_2H_5OH отмывали водой, получали смесь двух *dl*-изомеров гептандиола-3,4, выход 53,9%, т. кип. 83—84,5°/1 *мм*, n_D^{26} 1,4420, т. пл. 75—85°. Смесь 0,34 моля гептандиола-3,4, 2,05 моля $(CH_3CO)_2O$ и 1 *мл* пиридина нагревали при ~100° 12 час., выливали в воду, продукт отделяли, промывали насыщ. р-ром Na_2CO_3 и разгоняли на колонке, выход **II** 4,9%, т. кип. 91—98°/1—1,5 *мм*, n_D^{26} 1,4239, d_4^{32} 0,983. Пиролиз **II** проводили при 585° в токе N_2. Л. П.

25560. Синтез разветвленных диацетиленовых углеводородов. Получение 2,2,5,5,8,8-гексаметилнонадиина-3,6. Захарова А. И., Мурашов Г. М., Ж. общ. химии, 1955, **25,** № 8, 1453—1458

2, 2, 5, 5, 8, 8-гексаметилнонадиин-3,6 (**I**) синтезирован по стадиям: из *трет*-бутилацетилена (**II**) и ацетона получен 2,2,5-триметилгексин-3-ол-5 (**III**), который ранее описанным способом (Захарова А. И., Ж. общ. химии, 1947, **17,** 686) превращен в 2,2,5-триметил-5-хлоргексин-3 (**IV**). Конденсацией **IV** с MgBr-*трет*-бутилацетиленом (**V**) в присутствии $HgCl_2$ и Cu_2Cl_2 получены **I** и C_9H_{14} (**VI**). Строение **I** доказано получением при его озонировании $C(CH_3)_3COOH$ и $C(CH_3)_2(COOH)_2$. При гидрировании **I** над $PdCl_2/CaCO_3$ присоединяется 4 моля H_2. Исследование спектров комб. расс. света показало наличие C≡C связи в **I**, C=C и C≡C связей в **VI**, на основании чего **VI** приписано строение 2,5,5-триметилгексен-1-ина-3. Конденсация магнийбромалкинов-1 с третичными ацетиленовыми хлоридами типа $R_2CClC \equiv CCR_3$ предлагается в качестве метода синтеза разветвленных диацетиленовых углеводородов. К 150 *г* KOH в 200 *мл* абс. эфира при перемешивании добавляют (4 часа, 0°) смесь 0,5 моля **II** и 0,5 моля ацетона в 50 *мл* эфира, перемешивают 12 час. и разлагают водой, получают **III**. Из 62 *г* **III** обработкой HCl (газ) получен **IV**. К C_2H_5MgBr (из 12 *г* Mg, 65 *г* C_2H_5Br и 200 *мл* абс. эф.) при перемешивании и охлаждении добавляют (4 часа) 41 *г* **II** в 50 *мл* эфира, оставляют 8 час. на холоду и нагревают (30—38°) до окончания выделения C_2H_6. К полученному **V** добавляют при охлаждении и перемешивании 1 *г* Cu_2Cl_2, 1 *г* $HgCl_2$ и 40 *г* **IV**, перемешивают 3 дня, разлагают разб. HCl, при перегонке получают **I** и **VI**. **I** не окисляется при кипячении (3 дня) с 1%-ным р-ром $KMnO_4$. Приведены в-во, выход в %, т. кип. в °C, т. пл в°C, n_D, n_C, n_F, n_G (в скобках указана т-ра); **I**, 80 (считая на **IV**), 82/15 *мм*, 74/5 *мм*, 46, 1,41735 (50), 1,41469 (50), 1,42356 (50), 1,43293 (50), d_4^{50} 0,7482; **III**, 88,6, 52/10 *мм*, 62/17 *мм*, 34, 1,42448 (35), 1,42190 (35), 1,43057 (35), 1,43991 (35); **IV**, 85,5, 72/70 *мм*, —, 1,43598 (20), 1,43322 (20), 1,44285 (20), 1,45194 (20); **VI**, 20, 58/100 *мм*, —, 1,43851 (20), 1,43460 (20), 1,44704 (20), 1,45697 (20), d_4^{0} 0,7825, d_4^{20} 0,7682. Н. В.

25561. Термическое хлорирование нефтяного *н*-октана и *н*-нонана. Галанина Р. С., Некрасов А. С., Укр. хим. ж., 1955, **21,** № 3, 331—334

Исследовано термич. хлорирование выделенных из нефти *н*-октана (**I**) и *н*-нонана (**II**) в условиях, описанных ранее (РЖХим, 1953, 3006; 1955, 45787). Максим. выходы (98,5%) получены для монохлороктана (**III**) при 240—260°, для монохлорнонана (**IV**) при 250°. Выход **III** и **IV** повышается с увеличением избытка **I** и **II**. Оптимальные условия: отношение **I** и **II** к Cl_2 10 : 1, объемные скорости для **I** и **II** соответственно 14 и 18 *л/л* объема в час; процесс идет легче с **II**, чем с **I**. При протекании р-ции в паровой фазе на Cl_2 замещаются легче атомы H при первичных, а в жидкой фазе — при вторичных атомах C. Получены (перечисляются хлорид, выход в %, т. кип. в °C, n_D^{20}, d_4^{20}): *перв.*-**III**, 60, 182—185, 1,4320, 0,8720; *втор.*-**III**, 40, 172—175, 1,4400, 0,8880; *перв.*-**IV**, 54, 202—205, 1,4440, 0,8980; *втор.*-**IV**, 46, 193—200, 1,4350, 0,8640. А. Т.

25562. Новый метод получения 4-хлор-1-бромбутана. Сервинь, Сарваши, Нёви (Nouveau procédé de préparation du bromo-1 chloro-4 butane. Servigne Marcel, Szarvasi Étienne, Neuvy Liliane, m-lle), C. r. Acad. sci., 1955, **241,** № 15, 963—964 (франц.)

Разработан метод получения 4-хлор-1-бромбутана (**I**) бромированием неочищ. продукта р-ции тетрагидрофурана (**II**) с HCl (газом). Через 6,95 моля кипящего **II** в присутствии следов $ZnCl_2$ пропускают 20 *л/час* HCl, пока т-ра жидкости не поднимется до 106°, выход δ-хлорбутанола (**III**) 96%. Выход **III** из **II** и HCl (к-ты) ~34%. К 16 молям сырого **III** и 168 *г* красного P прибавляют по каплям 1728 *г* брома при 0—20°, затем нагревают при 100° и перегоняют с водяным паром. **I** отделяют, водн. слой экстрагируют 1800 *мл* C_6H_6; вытяжку соединяют с **I**, отгоняют C_6H_6 и остаток перегоняют в вакууме в присутствии 16 *г* диэтаноламина; выход **I** 69—72,2%, т. кип. 59—62°/10 *мм*, n_D^{25} 1,4892, d_4^{24} 1,5348. Л. К.

25563. Аллильные хлориды. XXII. 1,3-дихлорбутены-2. Хатч, Перри (Allylic chlorides. XXII.

The 1,3-dichloro-2-butenes. H a t c h L e w i s F., P e r r y R o b e r t H., J r), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 5, 1136—1138 (англ.)

Предложен способ получения двух изомеров α- и β-1,3-дихлорбутена-2 (**Iа, б**) из ацетоуксусного эфира (**II**) по схеме: $CH_3COCH_2COOC_2H_5 \xrightarrow{PCl_5} CH_3CCl = CHCOOC_2H_5 \xrightarrow{LiAlH_4} CH_3CCl = CHCH_2OH \xrightarrow{PCl_3} CH_3CCl = CHCH_2Cl$; доказано их строение, определена реакционная способность Cl. К 500 *г* **II** в 500 *мл* C_6H_6 2,5 часа прибавляют 700 *г* PCl_5 (охлаждение льдом), после обработки смеси 500 *мл* воды выделяют этиловый эфир β-хлоризокротоновой к-ты (**III**), выход 23%, т. кип. 48°/10 *мм*, $n_D^{17,9}$ 1,4548, d_4^{20} 1,0885. После удаления **III** 200 *г* остатка гидролизуют (кипячение 8 час. с 1 *л* 50%-ной HCl) и получают β-хлоркротоновую к-ту (**IV**), выход 40%, т. пл. 94—95°; после этерификации (HCl в спирте) выделяют этиловый эфир β-хлоркротоновой к-ты (**V**), выход 80%, т. кип. 179—180°/745 *мм*, n_D^{20} 1,4587, d_4^{20} 1,1060. При восстановлении 0,187 моля **V** 4,2 *г* $LiAlH_4$ в абс. эфире получают α-3-хлорбутен-2-ол-1 (**VIa**), выход 85%, т. кип. 62,5°/10 *мм*, n_D^{25} 1,4653, d_4^{25} 1,0940. При восстановлении 0,57 моля **III** 13 *г* $LiAlH_4$ получают β-3-хлорбутен-2-ол-1 (**VIб**), выход 90%, т. кип. 67,5°/10 *мм*, 77—78°/20 *мм*, n_D^{25} 1,4712, d_4^{25} 1,1122. Дегидрохлорирование **VI** осуществляют нагреванием с 30%-ным р-ром NaOH при 112° (указаны время нагревания в час., выход **VIa** и **VIб** в %): 2, 54, 18; 4, 59, 25; 6, 61, 25. Из 0,47 моля **VIa** и 0,11 моля пиридина (прибавление 0,2 моля PCl_3 при 5° 1,5 часа, перемешивание при ~20° 2 часа) получают **Ia**, выход 75%, т. кип. 35°/20 *мм*, 127,6°/749 *мм*, n_D^{25} 1,4695, d_4^{25} 1,1530; 3,5-динитробензоат, т. пл. 75°. Строение **Ia** доказано превращением его в *транс*-2-хлорбутен-2 (при р-ции с $LiAlH_4$ в абс. эфире, прибавление 3 часа и кипячение 3 часа), выход 98%, т. кип. 61°/744 *мм*, n_D^{20} 1,4190, d_4^{20} 0,9139. Аналогичным путем из **VIб** был получен **Iб**, выход 89%, т. кип. 40°/20 *мм*, 133°/747 *мм*, n_D^{20} 1,4791, n_D^{25} 1,4470, d_4^{25} 1,1620; 3,5-динитробензоат, т. пл. 60—61°. Строение **Iб** доказано превращением его в *цис*-2-хлорбутен-2, выход 72%. Исследован ИК-спектр **Ia, б, III, V** и **VIa, б**. Приведены кинетич. данные (ср. J. Amer. Chem. Soc., 1949, **71**, 1041) для р-ции **Iб** с KJ в ацетоне при 20° и с C_2H_5ONa в C_2H_5OH при 50°, которые подтверждают прежнее наблюдение, что относительная реакционная способность соединений этого типа повышается, когда 1 или 2 атома H при $C_{(1)}$ в аллилхлориде замещаются электроноотталкивающими или притягивающими группами. Сообщение XXI см. РЖХим, 1956, 9741. Т. Н.

25564. О синтезе хлоропрена из ацетилена. Н и к о л и н с к и й, С т р н а д (Příspěvek k synthese chloroprenu z acetylenu. N i k o l i n s k i P e t k o D., S t r n a d F.), Chem. průmysl, 1955, **5**, № 10, 430—431 (чеш.)

Болгарскими химиками разрешен ряд проблем произ-ва хлоропрена (**I**). Винилацетилен (**II**) адсорбируют из смеси его с высшими полимерами ацетилена (**III**) активированным углем (**IV**) из миндальной скорлупы, обработанным $ZnCl_2$. **IV** адсорбирует из паров 32—34% и 40% **II** от веса **IV** при избыточном давлении 12 и 500 *мм* соответственно; из обычной смеси, получаемой при полимеризации C_2H_2 (12% **II**, 3—4% **III**, 1% воды и 0,3% CH_3CHO) **IV** адсорбирует при 12 и 500 *мм* 18—20% и 24—26% **II**. Десорбция **II** производится пропусканием насыщ. или перегретого водяного пара с последующей просушкой **IV** в вакууме при 160—180°, потери **II** 1%. Регенерация после 30—50 циклов — продувка водяным паром при 800—900°. В полимеризацию вводят смесь C_2H_2-C_6H_6 (пар), выход **II** 60% за проход, отношение **II** : **III** = 90 : 10. **III** используют для сополимеризации с полувысыхающими маслами при получении пленок. **I** и **II** стабилизируют добавкой NO_2, действие которого элиминируется отмывкой водой. И. К.

25565. Получение и свойства 1,4-дииодбутина, как пример 1,4-присоединения к бутатриену. В и л л е, Д и р р, К е р б е р (Darstellung und Eigenschaften des 1,4-Dijodbutins, ein Beispiel für die 1,4-Addition des Butatriens. W i l l e F r a n z, D i r r K a r l, K e r b e r H o r s t), Liebigs Ann. Chem., 1955, **591**, № 3, 177—191 (нем.)

Исследована реакционная способность бутатриена (**I**) в р-циях 1,4-присоединения. **I** вместе с некоторым кол-вом бутадиена-1,3 (**II**) получен из 1,4-дихлорбутина (**III**) в присутствии Zn в абс. спирте при нагревании до 70°. При применении в качестве р-рителя диэтилового эфира гликоля выход **I** повышается. **I** легко полимеризуется и устойчив только при низких т-рах или в спирт. р-ре. **I** легко присоединяет Cl_2 и Br_2, образуя соответственно 1,2,3,4-тетрахлорбутан, т. пл. 74—75° (из водн. сп.), и 1,2,3,4-тетрабромбутан (**IV**), т. пл. 117—118° (из сп.). При применении в качестве р-рителя CCl_4 из **I** и Br_2 при охлаждении образуется 1,2,3,4-тетрабромбутен-2, т. пл. 68—69,5°. Спирт. р-р **I** дает с иодом 1,4-дииодбутин (**V**), т. пл. 54—56°, легко полимеризующийся при стоянии на воздухе в течение нескольких часов. ИК-спектр **V** в $CHCl_3$ показывает слабые линии между 4,42 и 4,76μ (C ≡ C). Из **V** в абс. эфире при —80° и этиламина получен 1,4-диэтиламинобутин, выход 28,8%, т. кип. 98°/10 *мм*; дипикрат, т. пл. 210—211°. При действии на **V** диэтиламина в абс. эфире образуется 1,4-*бис*-диэтиламинобутин-2 (**VI**), выход 64%, т. кип. 110°/10 *мм*; дипикрат, т. пл. 180—181° (из водн. сп.). Из **V** в абс. C_6H_6 при —40° и пиперидина получен 1,4-дипиперидинобутин-2, т. кип. 127°/0,4 *мм*; дипикрат, т. пл. 205—206° (разл.; из водн. сп.). Пирролидин при р-ции с **V** в эфире дает 1,4-дипирролидинобутин-2, выход 48%, т. кип. 96—97°/0,02 *мм*. Диамины, полученные из **V**, идентичны с диаминами, полученными из **III**, и показывают линию C ≡ C при 4,5 μ. Из *n*-толилмеркаптана и **V** в абс. C_6H_6 образуется 1,4-дииоддитолилмеркаптобутан, т. пл. 132,5° (из сп.), а из **V** и малеинового ангидрида (**VII**) в абс. C_6H_6 — 3,4-дииод-1,2,5,6-тетрагидрофталевый ангидрид (**VIII**), т. пл. 181—182° (из бзл.-петр. эф.), который в присутствии воды дает 3,4-дииод-1,2,5,6-тетрагидрофталевую к-ту, т. пл. 221—222° (разл.; из изопропилового спирта-воды). **III** с NaJ + CH_3OH при нагревании дает **V**. При действии на **V** *n*-бензохинона образуется 6,7-дииод-5,8,9,10-тетрагидронафтохинон-1,4 (**IX**), выход 12%, т. пл. 186° (разл.; из сп.-CH_3COOH); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 257° (разл.; из нитробензола-сп.). **III** и 1,4-дибромбутин не взаимодействуют с **VII** и бензохиноном. При нагревании **III** с KJ в CH_3OH или **V** с KJ в ацетоне получается 2,3-дииодбутадиен-1,3 (**X**), т. кип. 48°/0,05 *мм*, полимеризующийся при перегонке. **X** реагирует с **VII**, образуя **VIII**, с *n*-бензохиноном — **IX**, с диэтиламином — **VI**. При присоединении хлора к **III** получается 1,2,3,4-тетрахлорбутен-2 (**XI**), т. кип. 85—87°/10 *мм*, т. пл. 34°. При проведении этой р-ции в среде CCl_4 наряду с **XI** образуется 1,2,2,3,3,4-гексахлорбутан, т. пл. 106,5°. При нагревании с J_2 при 80° в течение 15 час. **III** дает 1,4-дихлор-2,3-дииодбутен-2 (**XII**), т. пл. 121—123° (из $CH_3COOC_2H_5$). При действии

HBr на бутиндиол при 60—70° получен 1,2,4-трибромбутен-2, выход 92%, т. кип. 80°/0,1 *мм*. При взаимодействии V с Br_2 в CCl_4 образуется 1,4-дииод-2,3-дибромбутен-2 (**XIII**), т. пл. 108° (из сп.). X в среде CCl_4 присоединяет Br_2, образуя 1,4-дибром-2,3-дибромбутен-2, т. пл. 104—115°. 1,4-дихлор-2,3-дибромбутен-2 и **XIII**, при взаимодействии с NaJ в ацетоне дают 2,3-дибромбутадиен-1,3, т. кип. 42°/10 *мм*; 1,4-дибром-2,3-дииодбутен-2 и **XII** в тех же условиях дают X. Из 1,4-дибромбутена-2 с NaJ в ацетоне получен II, который идентифицирован в виде IV. И. С.

25566. Гидроксилирование ненасыщенных соединений. 1. Синтез и гидроксилирование октадекадиен-7,9-ола-1. Фудзисэ, Сасаки (不飽和化合物の水酸化. 第1報. 7,9-オクタデカジエン-1-オールの合成とその水酸化. 藤瀬新一郎, 佐々木眞一), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, 1953, **74**, № 7, 579—580 (япон.)

28 *г* октадецен-9-ола-1 и 19 *г* N-бромсукцинимида в 100 *мл* CCl_4 кипятили 4 часа в атмосфере N_2 и обрабатывали продукт р-ции $C_6H_5N(CH_3)_2$; выход октадекадиен-7,9-ола-1 (I) 9,5 *г*, т. кип. 140—141°/0,02 *мм*; аддукт с малеиновым ангидридом, т. пл. 83,5—84°. К 8,9 *г* I в 50 *мл* CH_3COOH прибавляли 11 *г* 30%-ной H_2O_2, смесь нагревали 2 часа при 75°, прибавляли 10 *г* H_2O_2 и нагревали еще 4 часа при 100°, отгоняли в вакууме р-ритель, добавляли эфир, охлаждали до —10°, выход октадеканпентаола-1,7,8,9,10 (**II**) 0,8 *г*, т. пл. 122—123° (из ацетона). К смеси 30%-ной H_2O_2 и CH_3COOH добавляли I, отгоняли воду при 20—30°/15—20 *мм*, нагревали смесь 3 часа при 100° и перекристаллизацией полутвердого в-ва из ацетона получили 7,8-эпоксиоктадецен-9-ол-1 (**III**), т. пл. 114,5—115,5°. При гидролизе **III** 0,5 н. спирт. р-ром KOH получили **II**, который с $(CH_3COO)_4Pb$ дал 7-оксигептаналь.

Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 19, 11294d. K. Nakanishi

25567. α,α′-Диацетиленовые конъюгированные асимметричные гликоли. Ходкевич, Кадьо, Вильмар (Glycols α,α′-diacétyléniques conjugués dissymétniques. Chodkiewicz Wladyslaw, Cadiot Paul, Willemart Antoine), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 2, 212—214 (франц.)

Синтезированы α,α′-диацетиленовые сопряженные асимметричные гликоли (I) конденсацией α-диацетиленового спирта (II) и кетонов (III) в присутствии KOH в тетрагидрофуране (метод А) или KNH_2 в жидком NH_3 (метод Б): $R^1R^2C(OH)C\equiv CC\equiv CH$ **II** + R^3COR^4 **III** ⇄ $R^1R^2C(OH)-C\equiv CC\equiv C-C(OH)R^3R^4$ **I**; р-ция обратима, наряду с асимметричными гликолями образуются и симметричные: $R^1R^2C(OH)C\equiv C-C\equiv CC(OH)R^1R^2$ и $R^3R^4C(OH)C\equiv C-C\equiv CC(OH)R^3R^4$ напр., **I** $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = CH_3$ и **I** $R^1 = R^2 = R^3$, R^4=дифенилен. Синтезированы **I**: $C_{30}H_{20}O_2$ из **II** [$R^1 = R^2 = C_6H_5$ (**IV**)] и флуоренона (**V**) (Б, —60°, 1 час), выход 90%, т. пл. 152°; $C_{34}H_{24}O_2$ из **IV** и $C_6H_5COC_{10}H_7$-(β) (Б, —50°, 2 часа), выход 78%, масло; $C_{28}H_{20}O_2S$ из **IV** и $C_6H_5COC_4H_3S$-(α) (А, —10°, 2 часа), выход 70%, т. пл. 150°; $C_{32}H_{26}O_4$ из **II** $R^1 = R^2 = n$-$CH_3OC_6H_4$ и $(C_6H_5)_2CO$ (Б, —80°, 1 час), выход 50%, т. пл. 168°; $C_{20}H_{16}O_2$ из **II** [$R^1 = R^2 = CH_3$ (**VI**)] и **V** (Б, —80°, 30 мин.), выход 85%, т. пл. 153°; $C_{11}H_{22}O_2$ из **VI** и $CH_3COC_2H_5$ (Б, —80°, 15 мин.,) выход 78%, т. пл. 86°; $C_{14}H_{22}O_2$ из **VI** и $(C_3H_7)_2CO$ (Б, —80°, 20 мин.), выход 72%, т. пл. 75°; $C_{19}H_{14}O_2$ из **II** ($R^1 = H$, $R^2 = CH_3$) и **V** (А, 0°, 3 мин.), выход 84%, т. пл. 150°; $C_{18}H_{12}O_2$ из **II** ($R^1 = R^2 = H$) и **V** (А, 20°, 1 мин.), выход 39%, т. пл. 140°. Г. М.

25568. α,β-Ненасыщенные альдегиды и родственные соединения. Часть VII. Термическое расщепление 1,1,3-триалкоксипропанов. Холл, Стерн (α,β-Unsaturated aldehydes and related compounds. Part VII. Thermal fission of 1,1,3-trialkoxypropanes. Hall R. H., Stern E. S.), J. Chem. Soc., 1955, Aug., 2657—2666 (англ.)

1,1,3-триалкоксипропаны общей ф-лы $R'OCH_2CHR''CH(OR''')_2$ — 1,1,3-триметокси-(**I**), 1,1,3-триэтокси-(**II**), 1,1,3-три-*н*-пропокси-(**III**), 1,1,3-три-*изо*-пропокси-(**IV**), 1,1,3-три-*н*-бутокси-(**V**), 1,1,3-триэтокси-2-метил-(**VI**), 1,1-дибутокси-3-этокси-(**VII**) и 1,1-диэтокси-3-бутоксипропан (**VIII**) при нагревании в присутствии катализатора (диизопропилсульфат, 350°) теряют молекулу спирта и превращаются в смесь непредельных ацеталей $CH_2 = CR''CH(OR''')_2$ и *цис*- и *транс*-1,3-диалкоксипропенов $R'OCH_2CR'' = CHOR'''$. Относительное содержание ацеталя к 1,3-диалкоксипропена в продуктах р-ции зависит от природы алкоксигрупп. Более жесткие условия р-ции благоприятствуют образованию ацеталя вследствие изомеризации диалкоксипропена при пиролизе. Полученные ацетали и 1,3-диалкоксипропены присоединяют спирты в присутствии кислых катализаторов с образованием исходных 1,1,3-триалкоксипропанов. 1,1,3-триацетоксипропан (**IX**), подобно 1,1,3-триалкоксипропанам, расщепляется при пиролизе с образованием аллилидендиацетата (**X**) (42%) и 1,3-диацетоксипропена (**XI**) (14%). Гидрированием соответствующих 1,3-диалкоксипропенов, а также **XI**, получены 1,3-диметокси-(**XII**), 1,3-диэтокси-(**XIII**), 1,3-ди-*н*-пропокси-(**XIV**), 1,3-ди-*изо*-пропокси-(**XV**), 1,3-дибутокси-(**XVI**), 1-бутокси-3-этокси-(**XVII**) и 1,3-диэтокси-2-метилпропан (**XVIII**), а также 1,3-диацетоксипропан (**XIX**). Изучено влияние времени контакта, т-ры, конц-ии катализатора и соотношения катализатор : хинолин (нейтрализующий агент) на пиролиз **II**. Для получения **VII** 124 *г* β-этоксипропионового альдегида, 500 *мл* *н*-бутанола, 1 *мл* конц. H_2SO_4 и 5 *г* $CaCl_2$ выдерживают 10 дней при ~ 20° и затем, перемешивая, 2 дня с 10 *г* CaO, добавляют еще 15 *г* $CaCl_2$ и перегонкой выделяют **VII**, выход 70%, т. кип. 122°/11 *мм*, 96°/0,5 *мм*, n_D^{20} 1,4207. Р-цией 92 *г* β-бутоксипропионового альдегида с этанолом (450 *мл*) в присутствии 1 *г* HCl (газа) и 5 *г* $CaCl_2$ (72 часа) получен **VIII**, выход 70%, т. кип. 100°/10 *мм*, n_D^{20} 1,4141. Синтез **I — VI** описан ранее (РЖХим, 1955, 45788). Для получения **IX** добавляют 4 моля акролеина к р-ру 0,5 *г* H_2SO_4 в 500 *г* $(CH_3CO)_2O$ при т-ре ниже 40°, смесь выдерживают 4 часа при 40°, прибавляют 1820 *г* CH_3COOH, оставляют на 12 час. при 50°, перегонкой выделяют **X**, выход 47%, т. кип. 71°/10,5 *мм*, n_D^{20} 1,4204, **XI**, выход 9%, т. кип. 56°/0,3 *мм*, n_D^{20} 1,4422, и **IX**, выход 9,5%, т. кип. 90°/0,3 *мм*, n_D^{20} 1,4270. Пиролиз 1,1,3-триалкоксипропанов проводят в пирексовой трубке в атмосфере N_2. В типичном опыте 1,86 моля **II** смешивают с хинолином (3 мол. %) и диизопропилсульфатом (0,1 мол. %) и вводят со скоростью 45 *мл / час* в трубку, нагретую до 350° (время контакта 56 сек.). Продукты р-ции выделяют перегонкой. Ниже перечисляются исходный 1,1,3-триалкоксипропан, продукты пиролиза — ацеталь (выход в %, т. кип. в °С/*мм*, n_D^{20}), 1,3-диалкоксипропен (выход в %, т. кип. в °С/*мм*, n_D^{20}): **I**, диметилацеталь акролеина (**XX**), 38, 87,5—88/750, 1,3962, 1,3-диметоксипропен, 56, 64/98, 1,4202; **II**, диэтилацеталь акролеина (**XXI**), 44, 55/67, 1,4012, 1,3-диэтоксипропен (**XXII**), 42, 55/18, 1,4238; **III**, ди-*н*-пропилацеталь акролеина, 43, 52—53/12,5, 1,4120, 1,3-дипропоксипропен, 45, 73/12, 1,4287; **IV**, диизопропилацеталь акролеина, 33, 38,5/12, 1,4053, 1,3-диизопропоксипропен, 56, 62,5/12, 1,4225; **V**, дибутилацеталь акролеина (**XXIII**), 40, 83/9, 1,4204, 1,3-дибутоксипропен, 41, 5, 110/16, 1,4348; **VI**, диэтилацеталь метакролеина, 48,5, 32/12, 1,4083, 1,3-диэтокси-2-метилпропен, 34,

54/14, 1,4259; **VII**, **XXIII**, 45, —, —, 1-бутокси-3-этоксипропен, 38, 80—80,5/10, 1,4286; **VIII**, **XXI**, 7, —, —, 1-этокси-3-бутоксипропен, 71, 72,5—74/10, 1,4296. В ИК-спектрах 1,3-диалкоксипропенов, представляющих собой смесь *цис-* и *транс-*изомеров, имеются пики при 746 (*цис*-изомер), 938 (*транс*-изомер) и 1660—1665 *см*$^{-1}$. Гидрированием соответствующих 1,3-диалкоксипропенов, а также **XI** над скелетным Ni при обычной т-ре и давлении, в спирт. среде или в этилацетате, получены следующие в-ва (приведены в-ва, т. кип. в °C/750 *мм*, n_D^{20}): **XII**, 105—105,5/756 *мм*, 1,3898; **XIII**, 140—141, 1,3980; **XIV**, 165, 1,4080; **XV**, 159—160, 1,4015; **XVI**, 213, 97°/11 *мм*, 1,4170; **XVII**, 182, 1,4100; **XVIII**, 145, 1,4012; **XIX** 207/748 *мм* 1,4200. **XXII** (13 *г*) при взаимодействии с 10 *г* этанола, содержащего 1 *г* HCl (газа), дает **II** с выходом 91%. Показано, что **XXII** в условиях пиролиза частично изомеризуется (37%) в **XXI**. 1,1,3-триэтоксибутан, в отличие от 1,1,3-триалкоксипропанов, разлагается при 350°. Пиролиз **II** в присутствии $(CH_3)_2SO_4$, H_2SO_4, $(NH_4)_2SO_4$ и фуллеровой земли как катализаторов также дает **XXI** и **XXII**. При пиролизе **I** над Al_2O_3 образуется немного **XX** и лишь 1,5% 1,3-диметоксипропена. Сообщение VI см. РЖХим, 1956, 9785. А. Ф.

25569. **Одновременный синтез двух изомерных хлоркетонов $RCHClCOCH_3$ и RCH_2COCH_2Cl. Прево, Гаони** (Sur la préparation simultanée des deux chlorocétones isomères R—CHCl—CO—CH_3 et R—CH_2—CO—CH_2Cl. Prévost Charles, Gaoni Yehiel), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 23, 2243—2245 (франц.)

Найдено, что при превращениях $RMgX + CH_2{=}CHCHO \rightarrow RCHOHCH{=}CH_2 \xrightarrow{PCl_3} RCHClCH{=}CH_2$ $(+RCH{=}CHCH_2Cl) \xrightarrow{Cl_2} RCHClCHClCH_2Cl \xrightarrow[\text{перегонка}]{K_2CO_3}$ $RCHClCCl{=}CH_2$ (I) + $RCH{=}CClCH_2Cl$ (II) **I** и **II** образуются в почти равных кол-вах и могут быть разделены перегонкой на колонке эффективностью 30 теоретич. тарелок. Гидролиз **I** и **II** (растворение на холоду в избытке конц. H_2SO_4, разбавление водой, частичная нейтр-ция, перегонка с паром) приводит к получению изомерных хлоркетонов $RCHClCOCH_3$ (**III**) и RCH_2COCH_2Cl (**IV**). Описаны следующие **III** (перечислены R, т. кип. в °C/*мм*, *n* (т-ра), *d* (т-ра): H, 119/760, 1,434 (19,5) 1,148 (19,5); CH_3, 34/33, 1,4255 (12), 1,063 (12); C_2H_5, 34/16, 1,1429 (?) (18), 1,022 (18); **IV**, CH_3, 39/13, 1,439 (17,5), 1,1006 (17,5); C_2H_5, 50/15, 1,455 (14), 1,086 (14). А. Т.

25570. **Получение 4-метоксибутен-2-аля, нового диенофила, и заметки, о родственных соединениях. Итикадзаки, Яо, Фудзита, Хасэбэ** (The preparation of 4-methoxy-2-butenal, a new dienophile, and notes on related compounds. Ichikizaki Iwao, Yao Ching-Chun, Fujita Yutaka, Hasebe Yoshihiko), Bull. Chem. Soc. Japan, 1955, 28, № 1, 80—83 (англ.)

$CH_3OCH_2CH{=}CHCHO$ (**I**) был получен по схеме: $HOCH_2C{\equiv}CCH_2OH \rightarrow CH_3OCH_2C{\equiv}CCH_2OH \rightarrow CH_3OCH_2CH{=}CHCH_2OH \rightarrow$ **I**. При нагревании **I** с $CH_2{=}C(CH_3)C(CH_3){=}CH_2$ (**II**) в запаянной трубке при 140° образуется 4,5-диметил-2-метоксиметилциклогексен-4-карбоксальдегид-1 (**III**). К охлажд. р-ру 3,2 *г* $(C_2H_5)_2NH$ в 25 *мл* сухого эфира постепенно добавляли 5 *г* $BrCH_2CH{=}CHCH(OCOCH_3)_2$, получено $(C_2H_5)_2NCH_2CH{=}CHCH(OCOCH_3)_2$, выход 1,9 *г*, т. кип. 108—109°/3 *мм*; иодметилат, т. пл. 125°. После удаления большей части эфира из реакционной смеси, образовавшейся из 2,5 *г* Mg и 10,9 *г* C_2H_5Br в 80 *мл* эфира, прибавили 100 *мл* сухого C_6H_6, затем по каплям р-р 11,1 *г* $(C_2H_5)_2NCH_2C{\equiv}CH$ в 10 *мл* C_6H_6 и через 30 мин. 14,8 *г* $CH(OC_2H_5)_3$ (**IV**), нагревали 3 часа при 65° и получили $(C_2H_5)_2NCH_2C{\equiv}CCH(OC_2H_5)_2$ (**V**), выход 10,5 *г*, т. кип. 90°/3,5 *мм*, $n_D^{16,5}$ 1,4492. 18 *г* **IV** и $(CH_3)_2NCH_2C{\equiv}CMgBr$ (из 2,6 *г* Mg и 9 *г* $(CH_3)_2NCH_2C{\equiv}CH$) дали $(CH_3)_2NCH_2C{\equiv}CCH(OC_2H_5)_2$ (**VI**), выход 10,5 *г*, т. кип. 84—86°/6 *мм*, $n_D^{16,5}$ 1,4419; иодметилат, т. пл. 139—140°. 15,6 *г* **V** в 25 *мл* спирта гидрировали в присутствии 0,5 *г* 3%-ного Pd / $BaSO_4$ в $(C_2H_5)_2NCH_2CH{=}CHCH(OC_2H_5)_2$, т. кип. 80—81°/4 *мм*, n_D^{15} 1,4402; иодметилат, т. пл. 130°. При аналогичном гидрировании **VI** получен $(CH_3)_2NCH_2CH{=}CHCH(OC_2H_5)_2$ (**VII**), т. кип. 62—62,5°/3 *мм*, n_D^{18} 1,4353; иодметилат, т. пл. 115°. К 0,1 *г* **VII** прибавили 3 капли конц. HCl, затем 3 *мл* реагента Брэди, через 12 час. отделили 2,4-динитрофенилгидразонэтилсульфат 4-диметиламинобутен-2-аля, т. пл. 185—186° (из сп.). К эфирному р-ру C_2H_5MgBr (из 15 *г* Mg в 200 *мл* эф.) после испарения 150 *мл* эфира прибавили 200 *мл* C_6H_6, а затем по каплям р-р 12,5 *г* $HOCH_2C{\equiv}CH$ в 120 *мл* C_6H_6 и нагревали (1 час) на водяной бане, небольшими порциями добавили р-р 49,5 *г* **IV** в 50 *мл* C_6H_6, нагревали (2 часа), получили $HOCH_2C{\equiv}CCH(OC_2H_5)_2$ (**VIII**), выход 23,4 *г*, т. кип. 118—119°/3 *мм*. 18 *г* **VIII**, 25 *г* винной к-ты и небольшое кол-во гидрохинона в 18 *мл* воды перемешивали в атмосфере N_2, нейтрализовали и экстрагировали эфиром. При обработке части экстракта реагентом Брэди образовался 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 119° (из сп.). 40 *г* $HOCH_2C{\equiv}CCH_2OH$ ввели в р-р 24 *г* NaOH в 100 *мл* воды и при нагревании (не выше 70°) по каплям прибавили 31 *г* $(CH_3O)_2SO_2$ нагревание продолжали 2 часа при 80°; получили 4,1 *г*, $CH_3OCH_2C{\equiv}CCH_2OCH_3$, т. кип. 54—55°/15 *мм*, и 18,8 *г* $CH_3OCH_2C{\equiv}CCH_2OH$ (**IX**), т. кип. 96—97°/15 *мм*, 81—82°/5 *мм*, n_D^{20} 1,4593, d_4^{20} 1,0462. 28,9 *г* **IX** в 30 *мл* $CH_3COOC_2H_5$ гидрировали с 2,5 *г* 3%-ного Pd / $CaCO_3$ в $CH_3OCH_2CH{=}CHCH_2OH$ (**X**), т. кип. 87—88°/20 *мм*, n_D^{20} 1,4485, d_4^{20} 0,9910. 16,9 *г* **X** и 98,9 *г* MnO_2 в 290 *мл* CCl_4 перемешивали 30 мин., после фильтрования и испарения р-рителя под уменьшенным давлением при ~20° остаток разгоняли с небольшим кол-вом гидрохинона, получили 2,1 *г* **I**, т. кип. 72—75°/26 *мм*; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 139—140°. 9,9 *г* (*изо*-$C_3H_7O)_3Al$ и 15 *г* **X** постепенно нагревали при 12 *мм* до 70—100°, образующийся *изо*-C_3H_7OH отгоняли, через 50 мин. по каплям добавили 23,9 *г* $C_6H_5CH{=}CHCHO$ и т-ру в масляной бане поддерживали при 130—150°, получили 7,1 *г* **I**. При нагревании (8 час, 140°) в запаянной трубке 0,77 *г* **II**, 0,61 *г* **I** и 1 *мл* петр. эфира образовалось 0,66 *г* **III**, т. кип. 82—84°/2,5 *мм*; тиосемикарбазон, т. пл. 152°. М. Э.

25571. **Синтез замещенных янтарных кислот. Сен, Багчи** (The synthesis of substituted succinic acids. Sen Kalyanmay, Bagchi P.), J. Organ. Chem., 1955, **20**, № 7, 845—846 (англ.)

Замещенные янтарные к-ты получены гидролизом продукта присоединения HCN к алкилиденцианоацетатам без выделения его в чистом виде. Смесь 0,1 моля CH_3CHO, 0,1 моля пиридина, 0,1 моля циануксусного эфира (**I**) и 6,4 *мл* лед. CH_3COOH нагревают 1,5 часа при 100°, к горячему р-ру приливают 10 *мл* C_2H_5OH и 0,15 моля KCN (за один прием), нагревают 1 час, разлагают 100 *мл* HCl (1 : 3) и экстрагируют эфиром, из вытяжки отгоняют эфир, остаток нагревают 8 час. с 50—60 *мл* конц. HCl, упаривают досуха и экстрагируют эфиром, выход метилянтарной к-ты 32%, т. пл. 114°. Аналогично получены *н*-пропилянтарная к-та, выход 56%, т. пл. 98—99° (из петр. эф.), и фенилянтарная к-та, выход 91%, т. пл. 167° (из воды). Смесь 0,1 моля *n*-$CH_3OC_6H_4CHO$, 0,1 моля **I**, 2 *г* ацетамида и 30 *мл* лед. CH_3COOH кипятят 2 часа,

медленно отгоняя 25 *мл* CH_3COOH, остаток обрабатывают 32 *мл* спирта (в случае вератрового альдегида прибавляют 290 *мл* диоксана) и при 100° прибавляют в один прием 0,15 моля KCN, кипятят 1 час, добавляют HCl (1 : 3), извлекают C_6H_6, после удаления C_6H_6 остаток гидролизуют 50—60 *мл* конц. HCl 8 час., выход *n*-метоксифенилянтарной к-ты 88%, т. пл. 203° (из воды). Аналогично получены 3,4-диметоксифенилянтарная к-та, выход 50%, т. пл. 126° (из воды); *м*-метоксифенилянтарная к-та, выход 32%, т. пл. 177° (из воды). Л. К.

25572. Тиглиновая и ангеликовая кислоты. Баклс, Мок, Локейтелл (Tiglic and angelic acids. Buckles Robert E., Mock Gene V., Locatell Louis, Jr), Chem. Revs., 1955, **55**, № 4, 659—677 (англ.)

Обзор. Библ. 201 назв. Г. К.

25573. К исследованию стереохимических явлений. II. Синтез диэфиров α-бром-α-метилянтарной кислоты и доказательство *цис-транс*-изомеризации диэфиров цитраконовой кислоты. Гастамбид, Гастамбид-Одье (Contribution à l'étude des phénomènes stéréochimiques. II. — Préparation de diesters de l'acide (α)-bromo (α)-méthyl succinique et mise en évidence chez les diesters citraconiques d'une isomérisation *cis-trans*. Gastambide Bernard, Gastambide-Odier Mireille), Bull. Soc. chim. France, 1954, № 9, 1177—1186 (франц.)

Исследованы методы получения диэфиров α-хлор-(I) и α-бром-α-метилянтарной (II) к-т. Присоединением HBr к диметиловому (III), диэтиловому (IV) и ди-*н*-пропиловому (V) эфирам цитраконовой к-ты получены соответствующие эфиры II (VI, VII и VIII). Показано, что HCl не присоединяется к IV (в гексане, 0, 50 и 100°) и диэфиры I получить не удалось. Установлено, что при 15—20° и выше III и IV в присутствии HBr (газа) изомеризуются в соответствующие диэфиры мезаконовой к-ты (IX и X). Изомеризация ускоряется с повышением т-ры; III изомеризуется легче, чем IV. Для определения процентного состава образующихся смесей (III, IX и VI или IV, X и VII) предложены диаграммы: процентный состав (объемный) — d_{25}^{25} и процентный состав — n_D^{25}. Выведена эмпирич. ф-ла для определения процентного содержания эфиров II в смеси: $V = 100\, d_1 : [(Td_2 / A) + d_1 - d_2]$, где, напр.: d_1 — плотность IV и X, d_2 — плотность VII, T — процентное содержание Br в VII, A — процентное содержание Br в исследуемой смеси и V — процентное содержание VII в смеси. Показано, что X присоединяет HBr труднее, чем IV. Авторам не удалось присоединить HBr или HCl к цитраконовому ангидриду (XI), который получают изомеризацией итаконового ангидрида, полученного из лимонной к-ты. 0,75 моля XI, 10,5 моля абс. спирта и 27 *г* H_2SO_4 (66° Be) кипятят 19 час., прибавляют 1,5 моля соды и 6 *л* воды и экстрагируют петр. эфиром IV (последовательно приводятся: выход в %, т. кип. в °C, n_D^{25} и d_{25}^{25}): 81, 109—110/10 *мм*, 1,4422, 1,040. Тем же способом из 0,5 моля XI, 7 молей CH_3OH и 14 *г* H_2SO_4 получают (кипячение 44 часа, экстракция C_6H_6) III, 86, 95—95,5/10 *мм*, 1,4457, 1,109; V, 83, 125,5—126,5/8 *мм*, 1,4439, 1,004. При 15—20° X не присоединяет HBr. При 100° из 0,25 моля X и 1,5 моля HBr (газ) за 3,5 часа получают в-во, 49,8 *г*, 73—82/0,4 *мм*, 1,4512, 1,260, вероятно представляющего смесь X (n_D^{25} 1,4465, d_{25}^{25} 1,040) и VII (n_D^{25} 1,4528, d_{25}^{25} 1,308). Из 0,25 моля IV и 3 молей HBr в 80 *мл* *н*-гексана при 33° за 3 часа получают смесь IV и VII, 37,3 *г*, 68—78/0,35 *мм*, 1,4453, 1,109. При 0° за 3,25 часа образуется чистый VII, выход ~100%, т. кип. 77—81°/0,35—0,4 *мм*. При 15—20° за несколько час. образуется смесь X и VII, —, 65—76/0,25 *мм*, 1,4480, 1,107; содержание VII в смеси 26,09%. При 60° за несколько часов образуется смесь, содержащая VII, 69,46%, 65—78/0,25 *мм*, 1,4508, 1,227. Из 0,06 моля III и 0,75 моля HBr — (газа) (в циклогексане или без р-рителя) при —20° за 195 мин. получают: а) смесь III и VI, —, 90—93/9 *мм*, 1,4483, 1,158; б) смесь III и VI, —, 94—103/10 *мм*, 1,4508, 1,216. При 0° за 200 мин. получают смесь IX и VI, —, 86—87/10 *мм*, 1,4532, —. При 0° за 40 мин. получают: а) VI с примесью IX, —, 100—105,5/10 *мм*, 1,4608, 1,427; б) VI, —, 105,5—108/10 *мм*, 1,4614, 1,442. При 70° за 200 мин. получают: а) смесь IX и VI, —, 87—90/7 *мм*, 1,4539, 1,182; б) смесь IX и VI, —, 89—101/7 *мм*, 1,4552, 1,250; в) VI с примесью IX, —, 101—108/7 *мм*, 1,4602, 1,418. Из 0,06 моля V и 0,75 моля HBr (газ) в циклогексане при 0° за 210 мин. получают VIII, ~100, 95—98/0,15 *мм*, 1,4525, 1,238. 0,15 моля X в 30 *мл* спирта гидролизуют 0,15 моля KOH в 100 мл спирта (15—20°, 45 мин.), выход кислого этилового эфира мезаконовой к-ты (XII), 53%, т. пл. 69—69,5° (из петр. эф.). 0,05 моля VII гидролизуют 0,1 моля KOH в 43 мл спирта (1 час.), выход XII 37%. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 9521. Н. В.

25574. Эфирные реакции жировых веществ. Формо (Ester reactions of fatty materials. Formo Marvin W.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1954, **31**, № 11, 548—559 (англ.)

Обзор р-ций этерификации к-т, алкоголиза, ацидолиза и переэтерификации сложных эфиров. Библ. 144 назв. Т. М.

25575. Реакция малонового эфира с винилацетатом. Цурута (A reaction of malonic ester with vinyl acetate. Tsuruta Teiji), Bull. Chem. Soc. Japan, 1955, **28**, № 3, 231 (англ.)

К 4 *г* Na и 80 *г* малонового эфира в 200 *мл* абс. спирта добавляют 44 *г* винилацетата при 20°, перемешивают 1 час, подкисляют 15 *мл* лед. CH_3COOH и выделяют 48 *г* масла, т. кип. 165—171°/9 *мм*, которое гидролизуют $Ba(OH)_2$ и получают этилидендималоновую к-ту, т. пл. 155° (разл.), декарбоксилированием которой при 160° получают β-метилглутаровую к-ту, т. пл. 85°. А. Д.

25576. Синтез α,β-ненасыщенных глицеридов. Фрей, Полгар (Synthesis of α,β-unsaturated glycerides. Fray G. I., Polgar N.), J. Chem. Soc., 1955, June, 1802—1803 (англ.)

В связи с изучением строения воска туберкулезных бацилл из 2-метилоктадецен-2-овой к-ты (I) получены ее 1,2-(II) и 1,3-диглицерид (III). Действием $(COCl)_2$ I превращена в хлорангидрид I (IV). Из 5,2 *г* IV, 1,5 *г* α-бензилового эфира глицерина (V) и 1,3 *г* пиридина в 30 *мл* CCl_4 (12 час., ~20° и 12 час., 40°) получено 4,7 *г* диацильного производного V, которое при гидрировании в *н*-гексане над Pd-черныю в присутствии лед. CH_3COOH (12 час., ~20°, давление) превращено в II, выход 3,5 *г*, т. пл. 42° (из сп.), УФ-спектр $\lambda_{макс}$ 2180 Å (lg ε 4,37). Из 12 *г* 2-метилоктадекановой к-ты (VI) по Гелль — Фольгарду — Зелинскому получено 13 *г* бромангидрида α-бром-VI (т. кип. 225—235°/6 *мм*), который действием пиридина и V в CCl_4 с последующим гидрированием и дегидробромированием (кипячение с пиридином 16 час.) превращен в II (1 *г*). При щел. гидролизе II выделена I. Из 2,1 *г* O-изопропилиденглицерина, 5 *г* IV и 1,3 *г* пиридина в 30 *мл* C_6H_6 (метод см. Gupta, Malkin, J. Chem. Soc., 1952, 2405) получено 4,7 *г* III; после хроматографии на силикагеле (р-р в C_6H_6, элюирование эф.-C_6H_6) т. пл. 47—49° (из сп.), УФ-спектр $\lambda_{макс}$ 2160 Å (lg ε 4,44). Г. М.

25577. Реакции хлорангидридов жирных кислот. I. Синтез ангидридов жирных кислот. Сонтаг,

Троубридж, Кремс (Reactions of fatty acid chlorides. I. Preparation of fatty acid anhydrides. Sonntag N. O. V., Trowbridge J. R., Krems I. J.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1954, **31**, № 4, 151—157 (англ.)

Действием $(CH_3CO)_2O$ (**I**) на хлорангидриды жирных к-т (ХА) получены ангидриды к-т (АК): каприновой (**II**), лауриновой (**III**), миристиновой (**IV**), пальмитиновой (**V**), стеариновой (**VI**) и олеиновой (**VII**) с выходами >90%. Соответствующие ХА были получены действием PCl_3 на к-ты; ХА олеиновой к-ты (**VIII**) рекомендуется получать действием хлористого оксалила (**IX**) на очень чистую олеиновую к-ту (**X**). В таблицах обобщены данные по физ. и физ.-хим. свойствам ХА и АК, ИК-спектрам АК (приведены кривые) и сравнительные данные по результатам получения АК с применением различных методов. Для получения АК нагревают ХА со 100—300%-ным избытком **I** и пары фракционируют на колонке Вигре, пока не отгонится теоретич кол-во CH_3COCl (**XI**), избыток **I** отгоняют в вакууме и остаток кристаллизуют. 0,0328 моля ХА пальмитиновой к-ты и 0,0655 моля **I** кипятят при 130—150° в течение 30—60 мин. отгоняют 98,5% **XI**, при 60° в парах создают разрежение 100 *мм* Hg и, наконец, нагревают 15 мин. при 160°/10 *мм* (отогналось 93,2% избытка **I**), получен **V**, выход 91,6%, т. пл. 63,8—64°, n_D^{70} 1,4360, d_4^{70} 0,8482. Аналогично получены (приведены в-во, выход в %, т. пл. в °С, n_D^{70}, d_4^{70}): **II**, 93,4, 23,2 (испр.), n_D^{25} 1,4400, d_4^{25} 0,8865; **III**, 94,8, 41,2—41,5, 1,4299, 0,8559; **IV**, 95,0, 53,2—54, 1,4334, 0,8511; **VI**, 92,0, 70,0—70,4, 1,4384, 0,8445; **VII**, 93,5 (если исходный ХА получают с помощью **IX**; если ХА получен с $SOCl_2$ или PCl_3, то выходы соответственно 91 или 90%), т. пл. 22,1° (испр.), n_D^{25} 1,4630, d_4^{25} 0,8849. 0,0303 моля **VIII** и 0,0606 моля **I** нагревают в токе N_2, после отгонки **XI** удаляли его следы и избыток **I** нагреванием при 140°/5 *мм* 15 мин. Перекристаллизацию из гексана проводили при —35°. Из ХА лауриновой к-ты (**XII** — к-та) + **XII** + C_5H_5N в C_6H_6 получен **III**, выход 39,8%; из **XII**, C_5H_5N и воды выход **III** 20,8%.
Г. К.

25578. **Ацетилирование монокарбоновых кислот кетеном. Данбар, Гарвен** (Acetylation of monocarboxylic acids with ketene. Dunbar R. E., Garven Floyd C.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 15, 4161—4162 (англ.)

При обработке монокарбоновых к-т или их эфирных р-ров газообразным кетеном при ~20° (Dunbar, Bolstad, J. Organ. Chem., 1944, 9, 219; Anal. Chem., 1946, 18, 337) получен ряд смешанных ангидридов $RCOOCOCH_3$ (**I**), очищ. перегонкой в вакууме или перекристаллизацией из лигроина. Получены следующие **I** (указаны R, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. в °С, n_D^{20}, d_4^{20}): C_2H_5, 31—32/5, —, 1,3963, 1,013; *н*-C_3H_7, 41—43/5, —, 1,405, 1,00; *изо*-C_3H_7, 35,7—37/5, —, 1,400, 0,994, *н*-C_4H_9, 55—57/6, —, 1,4100, 0,988; *изо*-C_4H_9, 48—60/6, —, 1,4053, 0,982, *н*-C_5H_{11}, 56—72/10, —, 1,401, 0,955; C_6H_5, —, —, 1,4955; 1,501; $CH_3(CH_2)_{16}$, —, 54, —, 1 427 (70°), 0,885 (70°), H, 27—28/10, —, 1,388, 1,120; $CH_3(CH_2)_5$, —, —, 1,414, 0,943; $CH_3(CH_2)_6$, —, —, 1,421, 0,940; $CH_3(CH_2)_7$, —, —, 0,422, 0,935; $CH_3(CH_2)_8$, —, —, 1,428, 0,932; $CH_3(CH_2)_{10}$, —, —, 1,433, 0,914, $CH_3(CH_2)_{12}$, —, 46—47, 1,432 (35°), 0,899 (35°); $CH_3(CH_2)_{14}$, —, 49—51, 1,432 (60°), 0,869 (60°), $CH_3CH = CH$, —, —, 1,438, 1,003; $CH_2 = CH(CH_2)_8$, —, —, 1,436, 0,933 (27°); $C_6H_5CH_2$, —, —, 1,496 (25°), 1,090(25°); $(C_6H_5)_2CH$, —, —, 1,524, 1,10; циклогексилметил—, —, 1,444 (26°), 1,019; 2-циклогексилэтил, —, —, 1,449(22°), 1,01 (22°); 3-циклогексилпропил, —, —, 1,450 (22°), 0,994 (22°); 5-циклогексиламил, —, —, 1,454, 0,976; $C_6H_5CH = CH$, —, 120—125, —, —,; α-нафтил, —, —, 1,568, 1,151; *о*-толил, —, —, 1,513, 1,125; *м*-толил, —, —, 1,504, 1,102; *п*-толил, —, —, 1,516, 1,118; 2,3-дихлорфеноксиметил, —, —, 1,513, 1,308. Некоторые **I** при очистке диспропорционируются в смесь двух симметричных ангидридов.
В. В.

25579. **Синтез метилендиамидов. Сауер, Бруни** (Preparation of methylenebisamides. Sauer Charles W., Bruni Robert J.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 9, 2559—2560 (англ.)

Исходя из соответствующих амидов и гексаметилентетрамина (**I**), получены: метилендиформамид (**II**), т. пл. 142—143° (из сп.); метилендиацетамид (**III**), т. пл. 198—200° (из *изо*-C_3H_7OH); метилендималонамид (**IV**), выход 82,5%, т. пл. 252° (из 90%-ной CH_3COOH), и метилендибензамид (**V**), т. пл. 216—220° (из *изо*-C_3H_7OH). Высокого выхода метилендиамидов достигали многократным употреблением маточного р-ра из предыдущего опыта в качестве р-рителя для последующего опыта (до 15 раз). Так, нагревая 12 молей формамида и 0,5 моля **I** при 140° 5 час. получали **II** с выходом 53%; при 6-кратном употреблении маточного р-ра выход достиг 83%. В синтезе **III** и **V** р-ритель хинолин, в синтезе **IV** — $HCON(CH_3)_2$.
Г. Ч.

25580. **Реакции хлористого циана. I. Присоединение к олефинам. Коуэн** (The reactions of cyanogen chloride. I. Addition to olefins. Cowen F. M.), J. Organ. Chem., 1955, **20**, № 3, 287—294 (англ.)

Исследовалась р-ция присоединения ClCN (**I**) к пропену (**II**), бутену-1 (**III**), *цис-транс*-бутену-2 (**IV**), циклогексену (**V**), октену-1 (**VI**) и додецену-1 (**VII**) под действием $AlCl_3$ или BF_3 в CH_3NO_2 или $C_6H_5NO_2$, приводящая к смеси 3-хлорнитрилов (**VIII**) и 2-алкеннитрилов (**IX**). Обсужден механизм р-ции, высказано предположение об образовании начального активного комплекса (из $C_6H_5NO_2$ или CH_3NO_2 с $AlCl_3$ или BF_3), вступающего в р-цию с **I**. 1,35 моля $AlCl_3$ растворяют в 110 *мл* CH_3NO_2 (или в 400 *мл* $C_6H_5NO_2$) или суспендируют в 150—250 *мл* CS_2 (или 150 *мл* C_6H_5Cl) и добавляют 1,35 моля CH_3NO_2. Затем при —10° вводят 1 моль **I** и при перемешивании за 1,5 часа при 0° 1 моль олефина (газообразные в-ва берут с избытком 50—100%); через 12 час. (~20°) выливают на лед, подкисляют и экстрагируют эфиром. Так из **I** и **II** в $CS_2 + CH_3NO_2$ получены (перечисляются продукт р-ции, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, d_4^{25}, n_D^{25}): 3-хлорбутаннитрил, 6, 59—61/11,5, 1,028, 1,4315 (24°), и бутен-2-нитрил, 1, 111—116, —, 1,415; из **III** (в CH_3NO_2) — 3-хлорпентаннитрил (**VIIIa**), 18, 59—59,5/5—6, 1,018, 1,4371 (24°), и пентен-2-нитрил (**IXa**), 7, 125—143, 0,827, 1,4212; из **IV** (в $CS_2 + CH_3NO_2$) — 3-хлор-2-метилбутаннитрил (**VIIIб**), 43, 55/5—6, 1,001, 1,4338, и 2-метилбутеннитрил (**IXб**), 5, 122—130, 0,820, 1,4224; из **V** (в $C_6H_5Cl + CH_3NO_2$) — *эритро*-2-хлор-1-цианоциклогексан (*эритро*-**VIIIв**), ~15, 90—92/3, 1,078, 1,4935 (обе константы при 26°), *трео*-**VIIIв**, ~15, 79/2—3, 1,076 (26°), 1,4382, и 1-цианциклогексен (**IXв**), 21, 54/3, 0,954, 1,4818; из **VI** (в $CS_2 + CH_3NO_2$) — 3-хлорнонаннитрил, 9, 88—89/1,5, 0,944, 1,4464, *цис*-2-ноненнитрил (*цис*-**IXг**), 15 (выход *цис* + *транс*), 58/2, 0,856, 1,4371, и *транс*-**IXг**, —, 68—70/2, 0,867, 1,4401; из **VII** (в $CS_2 + CH_3NO_2$) — 3-хлортридеканнитрил, 8, 114—116/1, 0,838, 1,4493, *цис*-тридецен-2-нитрил (*цис*-**IXд**), 9 (выход *цис* + *транс*), 86—88/1, 0,831, 1,4444, и *транс*-**IXд**, —, 98—99/1, 0,828, 1,4464. Из **III** и **I** в $C_6H_5NO_2$ выход **VIIIб** 37% и **IXб** 20%. Если к CH_3NO_2, $AlCl_3$ и **I** в автоклаве вводить **II** (т-ра < 33°), то получается **VIIIa** (15%) и **IXa** (6%), но ввиду возможности взрывоподобной полимеризации **IXa** метод не рекомендуется. При замене $AlCl_3$ на BF_3 (в CH_3NO_2) из **IV** получены **VIIIб**, выход 2%, и **IXб**,

выход 7%; применение $C_3H_5NO_2 + BF_3 +$ эфир дает выходы $< 1\%$. Строение **VIIIа** доказывалось превращением в **IXа** (кипячение с хинолином 2 часа и 12 час. $\sim 20°$) с последующим восстановлением в $(CH_3CO)_2O$ над PtO_2, гидролизом ацетильного производного и идентификацией в виде *п*-нитробензоильного производного (ПНБ) амиламина. Также из **VIIIб** получен **IXб**, который превращен в 1-амино-2-метилбутан, ПНБ, т. пл. 76—77° (из водн. сп.) *Трео-* и *эритро-* **VIIIв** с хинолином дают циклогексеннитрил (положение двойной связи не установлено), из которого гидрированием получен аминометилциклогексан, ПНБ, т. пл. 106—107°, идентичный с полученным из **IXв**. Все т-ры плавления исправлены. Т. Н.

25581. Соли четвертичных аммониевых оснований с органическими анионами; триметилалкиламмониевые соединения с длинной цепью. Готье, Рено, Леруа (Ammoniums quaternaires à anions organiques: série des triméthylalcoylammoniums à longue chaîne. Gautier Jean Albert, Renault Jean, Leroi Eugène), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 5, 634—636 (франц.)

Синтезировано 105 солей строения $RN^+(CH_3)_3X^-$, где R — алкильный радикал с длинной цепью: лаурил (**I**), миристил (**II**) или цетил (**III**), а X — различные органич. анионы. Конденсацией бромистых **I**, **II** и **III** с $N(CH_3)_3$ получены бромиды соответствующих триметилалкильных оснований, которые с Ag_2CO_3 давали карбонаты четвертичных оснований, а последние действием органич. к-т превращены в соответствующие органич. соли. В запаянной трубке нагревают (48 час.) при 105° 0,11 моля $N(CH_3)_3$, 30 *мл* спирта и 0,1 моля алкилбромида; твердый остаток после удаления спирта и избытка амина промывают эфиром и перекристаллизовывают; получают бромистый триметиллауриламмоний, выход 89%, т. пл. 293° (из ацетона, разл.), бромистый триметилмиристиламмоний, выход 80%, т. пл. 293° (из смеси сп. + ацетон, разл.), бромистый триметилцетиламмоний, выход 95%, т. пл. 293° (из сп., разл.). 0,1 моля бромистого триметилалкиламмония в 300 *мл* воды и 0,06 моля свежеприготовленного влажного Ag_2CO_3 перемешивают 3—4 часа и добавляют 300 *мл* спирта, выход карбоната $\sim 85\%$. 0,011 моля к-ты (соль которой синтезируют) медленно нагревают с р-ром карбоната, соответствующим по кол-ву 10 *мл* 1 н. р-ра; соль перекристаллизовывают из смеси ацетон-эф. или бзл.-петр. эф. Все синтезированные соли (кроме хлорбензоатов и формиатов) могут быть количественно оттитрованы в среде безводн. CH_3COOH р-ром $HClO_4$ в CH_3COOH в присутствии метилвиолета. Чистота соли может быть также определена азотометрически. Далее приводятся т-ры плавления полученных солей при разных X и R: формиат, **I**, 136—138; **II**, 168, **III**, 178—180; ацетат, **I**, 182, **II**, 192, **III**, 182—184; пропионат, **I**, 188, **II**, 187—188, **III**, 183—184; *н*-бутират, **I**, 159—161, **II**, 178, **III**, 182; *н*-валерат **I**, 167, **II**, 168—169, **III**, 166; капронат, **I**, 170, **II**, 186, **III**, 145—147; каприлат, **I**, 170, **II**, 162, **III**, 171; лаурат, **I**, 157—158, **II**, 161—162, **III**, 161; стеарат, **I**, 148—149, **II**, 145—147, **III**, 142—143; кротонат, **I**, 195, **II**, 184—185, **III**, 198; Δ^{10}-ундециленат, **I**, 157—158, **II**, 154—156, **III**, 149—151; олеат, **I**, 146—147, **II**, 139—140, **III**, 142—143; бензоат, **I**, 199, **II**, 203, **III**, 198—199; фенилацетат, **I**, 92, **II**, 87—89, **III**, 90—92; фенил-3-пропионат, **I**, 147—148, **II**, 149—150, **III**, 150—151; (*dl*)-манделат, **I**, 66—67, **II**, 84, **III**, 68—70; феноксиацетат, **I**, 92—93, **II**, 94, **III**, 95—97; α-нафтилацетат, **I**, 100, **II**, 116—117, **III**, 104—105; циннамат, **I**, 188, **II**, 184—185; **III**, 192; 4-хлоробензоат, **I**, 190, **II**, 179, **III**, 182; 3,4-дихлорфеноксиацетат, **I**, 88—89, **II**, 72—74, **III**, —; 2,4,5-трихлорфенолят, **I**, 70, **II**, 60—62, **III**, 47—48; 2-оксибензоат, **I**, 168—170, **II**, 172—174, **III**, 174—176; 3-оксибензоат, **I**, 125—126, **II**, 149, **III**, 157—158; 4-оксибензоат, **I**, 136—137, **II**, 149, **III**, 158—159; 2-аминобензоат, **I**, 183—184, **II**, 188, **III**, 184—185; 3-аминобензоат, **I**, 113—114, **II**, 110—112, **III**, 124—126; 4-аминобензоат, **I**, 176, **II**, 174—175, **III**, 184—186; 4-аминосалицилат, **I**, 95—96, **II**, 107—108, **III**, 92—94; пикрат, **I**, 115, **II**, 118, **III**, 128; пиколинат, **I**, 173—174, **II**, 170—172, **III**, 177; никотинат, **I**, 164, **II**, 168—169, **III**, 169—171; *изо*-никотинат, **I**, 92—93, **II**, 102, **III** 100—101; β-индолилацетат, **I**, 178, **II**, 187—188, **III**, 185—186; β-индолилпропионат-3, **I**, 84, **II** 81—82, **III**, 75—76. Б. М.

25582. Некоторые производные 2-бромаллиламина. Ламбертон (Some derivatives of 2-bromoallylamine. Lamberton J. A.), Austral. J. Chem., 1955, **8**, № 2, 289—290 (англ.)

Синтезирован 2-бромаллиламин (**I**) из N-(2-бромаллил)-фталимида (**II**), полученного из 1,2,3-трибромпропана (**III**) (в условиях р-ции Габриэля), и его производные — N-(2-бромаллил)-бензамид (**IV**) и N-(2-бромаллил)-*п*-толуолсульфамид (**V**). Смесь 8,4 *г* **III**, 13,2 *г* фталимида, 6,2 *г* безводн. K_2CO_3 в 30 *мл* диметилформамида нагревают в присутствии следов KJ 2 часа при 140—145°, выливают в воду и получают **II**, выход 6,5 *г*, т. пл. 125—126° (из водн. сп.). **II** синтезирован также нагреванием хлоргидрата **I**, полученного по известному методу (Pall C., Hermann, Ber. dtsch. chem. Ges., 1889, **22**, 3079) с фталевым ангидридом (**VI**) и CH_3COONa (**VII**) в CH_3COOH; т. пл. 126—127°. Аналогично нагревание бромгидрата 2,3-дибромпропиламина с **VI** и **VII** в р-ре CH_3COOH дает N-(2,3-дибромпропил)-фталимид, т. пл. 112—114° (из сп.). Нагревание **II** с гидразином в CH_3OH дает **I**, выделенный в виде хлоргидрата. Из последнего по Шоттену—Бауманну приготовлен **IV**, т. пл. 97—98° (из петр. эф.), и **V**, т. пл. 69—70° (из петр. эф.). Озонирование фталимидных соединений в лед. CH_3COOH дает фталилглицин, т. пл. 189—190°, и CH_2O. В. В.

25583. О применении реакции Делепина для синтеза первичных галоидаминов и первичных диаминов. Маршак-Флёри (Sur l'emploi de la réaction de Délépine pour la synthèse des amines primaires halogénées et des diamines primaires. Marszak-Fleury André), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 13, 808—810 (франц.)

1,4-дихлорбутен-2 и 1,4-дибромбутан при 60° в р-ре $CHCl_3$ присоединяют 1 молекулу гексаметилентетрамина (**I**), образуя мол. соединения, которые при нагревании со смесью HCl (к-ты) и спирта превращаются соответственно в хлоргидрат 1-хлор-4-аминобутена-2 (**II**), т. пл. 123°, и бромгидрат 1-бром-4-аминобутана; пикрат, т. пл. 126°. **II** через 1-хлор-4-ацетаминобутен-2 переведен действием $N(CH_3)_3$ в хлорид 1-триметиламмоний-4-ацетаминобутена-2, т. пл. 158°. При стоянии (несколько дней, 20°) метанольного р-ра 2 молей **I** и 1 моля 1,4-дихлорбутина-2 (**III**) получено мол. соединение 2 молей **I** и 1 моля **III**, которое, разлагаясь на холоду в смеси HCl (к-ты) и CH_3OH, образует дихлоргидрат 1,4-диаминобутина-2, выход 35%; дипикрат, т. разл. 250°; свободный диамин, выделенный NaOH, т. пл. 50°, т. кип. 96°/16 *мм*. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 19174. И. К.

25584. Получение высших аминоспиртов по реакции Манниха. Матт, Гантер (Higher amino alcohols via the Mannich reaction. Matt Joseph, Gunther Ellen P.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 13, 3655—3656 (англ.)

Восстановление $LiAlH_4$ и $NaBH_4$ аминокетонов $RCH(COR')CH_2N(CH_3)_2$ (**I**), полученных по р-ции Манниха из котонов RCH_2COR' (**II**), дает аминоспирты $RCH(CHOHR')CH_2N(CH_3)_2$ (**III**), из которых обработкой HCl, CH_3Cl и $C_6H_5CH_2Cl$ получены соответствую-

щие четвертичные соли $[RCH(CHOHR')CH_2N(CH_3)_2R'']Cl$ (**IV**). Смесь 0,95 моля метилпентадецилкетона, 2,0 моля 35%-ного CH_2O и 2,0 моля $(CH_3)_2NH \cdot HCl$ в 1 *л* спирта, содержащем 10 *мл* конц. HCl, кипятят в течение 5 дней, отгоняют р-ритель в вакууме, остаток подщелачивают и извлекают эфиром; неочищен. **I** растворяют в 250 *мл* CH_3OH и восстанавливают при $\sim 20°$, прибавляя по каплям р-р 0,425 моля $NaBH_4$ в 100 *мл* CH_3OH и 50 *мл* 5%-ного р-ра NaOH, кипятят 1 час, разбавляют 500 *мл* воды, гидролизуют 200 *мл* конц. HCl, добавляют спирт и извлекают целлосольвом (**V**). Из водно-спирт. р-ра удаляют спирт, подщелачивают и повторно извлекают **V**. Перегонка дает **III** ($R=C_{14}H_{30}$; $R' = CH_3$), т. кип. 165—170°/4 *мм*, выход 45% (неочищ.). Для получения **IV** нагревают **III** несколько дней с эквивалентным кол-вом $C_6H_5CH_2Cl$ в смеси эфира и CH_3OH; или нагревают несколько часов при 125° с избытком CH_3Cl в CH_3OH; или р-р **III** в **V** насыщают HCl; полученные соли или их спирт. р-ры очищают промывкой **V**. Получены следующие **III** (указаны R, R′, выход в % при восстановлении $LiAlH_4$, выход в % при восстановлении $NaBH_4$, т. кип. в °C/*мм*, n_D^{25}, выходы хлоргидрата, хлорметилата, хлорбензилата в %): C_6H_{11}, CH_3, —, 45, 112/2, —, 93, 35, 86 (т. пл. 135—138°); C_8H_{17}, CH_3, 36, 45, 120/0,7, 1,4457, 77, 55, 54; $C_{10}H_{21}$, CH_3, —, 51, 147/0,9, 1,4510, 71, 78, 63, $C_{14}H_{29}$, CH_3, 45, 41, 165/0,4, 1,4532, 67, 47, 81; C_6H_{13}, C_7H_{15}, —, 68 (неочищ.), 130/0,3, 1,4502, 69, —, 90; C_8H_{17}, C_9H_{19}, 34, —, 160/2, 1,4642, 91, —, 86 (т. пл. 117—120°); $C_{10}H_{21}$, $C_{11}H_{23}$, —, 46 (неочищ.), 190—195/0,2, 1,4564, —, —, 58. **III**, полученный из **II** ($R = CH_3$, $R' = C_{11}H_{23}$), подвергнут гидрированию над скелетным Ni при 200° и 133 *ат* и полученный продукт, содержащий до 5% кетона, довосстановлен Na в спирте. Перегонкой выделен тетрадеканол-3 т. кип. 100°/0,2 *мм*, n_D^{25} 1,4446, идентифицированный спектроскопически. При исчерпывающем гидрировании **I** из тридеканона-2 (**VI**) получен не 3-тетрадеканол, а 3-метилтридеканол-2. Это доказывает, что аминометилирование **VI** протекает по CH_2-группе длинной цепи, связанной с карбонильной группой. В. В.

25585. **Спазмолитические средства с мускулотропным действием. Производные 1,3-*бис*-(диалкиламино)-пропана. Моррен, Денайе, Троллен, Штруббе, Линз, Дони, Коллар** (Antispasmodiques à action musculotrope dérivés du 1,3-bis (dialcoylamino)-propane. Morren H., Denayer R., Trolin S., Strubbe H., Linz R., Dony G., Collard R.), Ind. chim. belge, 1955, **20**, № 7, 733—745 (франц.; рез. флам., англ.)

Синтезировано и испытано на спазмолитич. активность (СА) три группы производных 1,3-*бис*-(диалкиламино)-пропана: $RCOOCH(CH_2X)_2$ (**I**), $ROCH(CH_2X)_2$ (**II**), $RCH(CH_2X)_2$ (**III**). Работа основывалась на том, что эфиры 1,3-*бис*-(диалкиламино)-пропанола-2 обладают большей СА, чем эфиры аминоспиртов с одной третичной NH_2-группой. СА сложных эфиров **I** не превышает активности папаверина (АП), для простых эфиров **II** СА > АП в 10—15 раз, но при интравенозном введении они более токсичны, чем папаверин. В-ва типа **III** имеют СА в 10—25 раз больше АП при такой же токсичности. Наибольшая СА у соединений с $X = N(C_2H_5)_2$, при $X = N(CH_3)_2$ или X = N-пиперидил СА снижается. Клинич. проверка показала большую активность в-в типа **III** при гепатич. и нефротич. коликах. Подробное изучение 1-фенил-1-циклогексил-2,2-*бис*-(диэтиламинометил)-этана (**IV**) показало, что при его синтезе образуется два хлоргидрата с т. пл. 205° (**IVa**) и 70° (**IVб**). Эти в-ва имеют одинаковый состав и фармакодинамич. активность, но различные ИК-спектры. Сравнение с ИК-спектрами 1,3-*бис*-(диэтиламино)-пропанола-2 (**V**) и 2,3-*бис*-(диэтиламино)-пропанола-1 (**VI**) позволяет предположить для **IVa** и **IVб** соответственно строение 1-фенил-1-циклогексил-2,2-*бис*-(диэтиламинометил)-этана и 1-фенил-1-циклогексил-3,4-*бис*-(диэтиламино)-бутана (Ср. Bockmuelhl, Ehrhart, Liebigs Ann. Chem, 1948, **561**, 85; Charpentier, Ducrot, c. r. Acad. sci., 1951, **232**, 415). При взаимодействии фенилциклогексилацетонитрила (**VII**) с **V** или **VI** получаются одновременно в-ва типа **IVa** и **VIб**. **I** получают действием хлорангидридов к-т на 1,3-*бис*-(диалкиламино)-пропанолы-2. 11 *г* хлорангидрида 1-фенилциклопентанкарбоновой к-ты и 25 *г* пиридина нагревают с 10 *г* **V** до 115° 1 час, обрабатывают 150 *мл* воды и извлекают C_6H_6, выход 1,3-*бис*-(диэтиламино)-изопропилового эфира 1-фенилциклопентанкарбоновой к-ты 15 *г* (**VIII**). В-ва типа **II** получают действием соответствующих алкоголятов Na на 2-хлор-1,3-*бис*-(диалкиламино)-пропан. Суспензию 0,1 моля $NaNH_2$ в 100 *мл* ксилола и 0,1 моля циклогексил-*п*-хлорфенилкарбинола кипятят 2 часа, добавляют 0,1 моля 2-хлор-1,3-*бис*-(диэтиламино)-пропана (**IX**) в 50 *мл* ксилола и кипятят 3 часа, затем охлаждают и добавляют 100 *мл* воды, получают 1,3-*бис*-(диэтиламино)-изопропил-(циклогексил-*п*-хлорфенил)-метилового эфира, выход 30 *г*. В-ва типа **III** получают тремя способами. Способ А: конденсация α-замещ. бензилцианидов с **IX** и последующее децианирование $NaNH_2$. К суспензии $NaNH_2$ в 800 *мл* толуола добавляют при перемешивании (30°) 1,6 моля **VII**, кипятят до прекращения выделения NH_3, охлаждают до 20°, добавляют 1,5 моля **IX** в 300 *мл* толуола, перемешивают 1 час, промывают водой. Толуольный слой извлекают разб. HCl, вытяжку подщелачивают содой, выделившийся 2-фенил-2-циклогексил-3,3-*бис*-(диэтиламинометил)-пропионитрил (**X**) извлекают C_6H_6. К суспензии 5 молей $NaNH_2$ в 1500 *мл* ксилола добавляют неочищ. **X** и кипятят при перемешивании 24 часа. По охлаждении добавляют в токе N_2 воду, ксилольный слой перегоняют, выход **IV** 446 *г*. Способ Б: конденсация бензилцианида с **IX**, затем вторая конденсация с соответствующим галоидным алкилом и децианирование $NaNH_2$. Na-производное бензилцианида (см. способ А) (**XI**) конденсируют с **IX**, выход 2-фенил-3,3-*бис*-(диэтиламинометил)-пропионитрила (**XII**) 54%. Na-производное **XII** получают по способу (А) и обрабатывают эквимолекулярным кол-вом $C_6H_5CH_2Cl$, выход 2-фенил-2-бензил-3,3-*бис*-(диэтиламинометил)-пропионитрила (**XIII**) 45%. Децианирование последнего приводит к 1-фенил-1-бензил-3,3-*бис*-(диэтиламинометил)-этану (**XIV**) с выходом 50%. Способ В: конденсация Na-производных в-в типа фенотиазина, флуорена, ксантена и т. д. с **IX**. 0,1 моля $NaNH_2$ в 100 *мл* ксилола и 0,1 моля фенотиазина слабо кипятят 1 час, охлаждают, добавляют 0,1 моля **IX** и кипятят еще 6 час., обрабатывают как в способе (А), выход 2-тиодифениламино-1,3-*бис*-(диэтиламино)-пропана (**XV**) 73%. Для синтеза **I**, **II** и **III** получены промежуточные продукты: фенилфурфурилацетонитрил (**XVI**) (действием хлористого фурфурила на **XI**), т. кип. 167—170°/13 *мм*. Фенилфурфурилуксусная к-та (**XVII**) (омылением **XVI** спирт. KOH, 190°, 5 час.), т. пл. 101°, метиловый эфир (с CH_2N_2), выход 80%, т. кип. 117—118°/0,5 *мм*; хлорангидрид (с $SOCl_2$), выход 50%, т. кип. 115—116°/2,5 *мм*. Восстановлением $LiAlH_4$ к-т или их производных получены спирты (перечисляются производное к-ты, название спирта, выход в %, т. кип. в °C/*мм*): к-та, 2-фенил-2-циклогексилэтанол, 56, 166—167/11; хлорангидрид, 1-фенил-1-метилолциклопентан, 93, 132—135/3; к-та, 2-фенил-2-фурфурилэтанол, 94, 111/0,3; этиловый эфир, 1-метил-4-фенил-4-метилолпиперидин, 55, 150/0,1; к-та, 1-фенил-1-метилолциклогексан, 88, 118—120/0,01 (динитробензоат, т. пл. 114—115°). 1,1-*бис*-(диэтиламинометил)-этанол (**XVIII**)

получают нагреванием 1,1-*бис*-(хлорметил)-этанола с избытком диэтиламина в течение 10 час., т. кип. 108—110°/11 *мм*. **IX** получают действием 1 моля $SOCl_2$ в 75 *мл* $CHCl_3$ на 1 моль **V** в 400 *мл* $CHCl_3$ при —5°, перемешивают 3 часа, упаривают в вакууме (не выше 60°!), выход **IX** 88—90%, т. кип. 110°/12 *мм*. 129 *г* 1,3-дихлорпропанола-2 и 270 *г* $HN(CH_3)_2$ в 150 *мл* C_6H_6 нагревают до 110°, начинается экзотермич. р-ция (не допускать поднятия т-ры выше 170°!), затем греют еще 2 часа при 110—120° и 1 час при 140—150°, охлаждают, осадок отфильтровывают, перегонка дает 1,3-*бис*-(диметиламино)-пропанол-2 (**XIX**), выход 70%, т. кип. 180—182°. 2-хлор-1,3-*бис*-(диметиламино)- пропан получен из **XIX** аналогично **IX**, выход 70%, т. кип. 70°/15 *мм*. 2-хлор-1,3-*бис*-(1-пиперидил)-пропан получен действием $SOCl_2$ на соответствующий спирт, выход 50%, т. кип. 114°/0,5 *мм*; 1,3-*бис*-(4-морфолинил)-пропанол-2 получен нагреванием в автоклаве при 150—155° (2 часа) смеси 0,5 моля 1,3-дихлорпропанола-2 и 2,5 моля морфолина, выход 90%, т. кип. 145—150°/0,2 *мм*. Получены следующие замещ. ацетонитрила RR′CHCN (перечисляются R, R′, т. кип. в °С/*мм*): C_6H_5, изопропил, 121/11; C_6H_5, *н*-C_6H_{13}, 110/0,1; C_6H_5, 2-этилгексил, 132—134/0,5; *n*-толил, циклогексил, 140—142/0,5; *n*-циклогексилфенил, H, 129—132/0,05; *n*-циклогексилфенил, изоамил, —; *n*-циклогексилфенил (?), циклогексил, 195—200/0,2,; *n*-метоксифенил, циклогексил, 150/0,05. Описанными выше способами (А) и (Б) получены следующие замещ. аминонитрилы $RR'C(CN)CH[CH_2N(C_2H_5)_2]_2$ (перечисляются R, R′, т. кип. в °С/*мм*); C_6H_5, H, 142/1; C_6H_5, изопропил, 137/0,05; C_6H_5, изобутил, 143/0,1; C_6H_5, *н*-C_6H_{13}, 165/0,1; C_6H_5, 2-этилгексил, 180/0,6; C_6H_5, циклопентил, 160/0,1; C_6H_5, циклогексил, 162—165/0,2; C_6H_5, циклогексен-2-ил, 175—180/0,1; C_6H_5, C_6H_5, 178—180/0,2; C_6H_5, $C_6H_5CH_2$, 176—178/0,2; C_6H_5, фурфурил, 160/0,001; C_6H_5, 1,3-*бис*-(диэтиламино)-пропил-2, 185/0,1; *n*-толил, циклогексил, 190—193/0,5; *n*-циклогексилфенил, изоамил, 215—219°/0,25, *n*-циклогексилфенил, циклогексил, —; *n*-ClC_6H_4, C_6H_5, 199/0,7; *n*-$CH_3OC_6H_4$, циклогексил, 185/0,005. Получены следующие аминонитрилы типа $RR'C(CN)CH(CH_2X)_2$ (перечисляются R, R′, X, т. кип. в °С/*мм*): C_6H_5, циклогексил, $(CH_3)_2N$, 155—160/0,2; C_6H_5, циклогексил, N-пиперидил, 210/0,15; C_6H_5, циклогексил, N-морфолил, 221—225/0,01; C_6H_5, C_6H_5, $(CH_3)_2N$, 168—171/0,2. Получены следующие **I** типа $RCOOCH[CH_2N(C_2H_5)_2]_2$ (перечисляются R, т. кип. в °С/*мм*, СА : АП): $(C_6H_5)_2CH$, 165/1, < 1; $C_6H_5CHC_6H_{11}$, 170/1, 1; $C_6H_5CCH_2CH_2CH_2CH_2$, 145/0,02; 2; C_6H_5-$CCH_2CH_2OCH_2CH_2$, 185/2,1; $C_6H_5CHCH_2C{=}CHCH{=}CH{-}O$, 128—130/0,005, 2,3; получены **II** типа $ROCH[CH_2N(C_2H_5)_2]_2$ (перечисляются R, т. кип. в °С/*мм*, СА:АП): *n*-аминобензил, 170—180/0,05, 2,5; $(C_6H_5)_2CH$, 155/0,05, 7; $C_6H_5CHC_6H_{11}$, 155/0,1, 16; C_6H_5CH-*н*-C_6H_{13}, 158/0,3, 8; $(C_6H_5)_2CCH_3$, 160/0,01, 5; $(C_6H_5)_2CHCH_2$, 170/0,01, 4; $C_6H_5C(CH_2{-})CH_2CH_2CH_2CH_2$, 160/0,05, 15; $C_6H_5C(CH_2{-})CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2$, 155—160/0,005, 11; $C_6H_5CH(CH_2{-})CH_2C{=}CHCH{=}CH{-}O$, 160/0,005, 13; $C_6H_5C(CH_2)CH_2CH_2N(CH_3)CH_2CH_2$, 170/0,1, 5; *n*-Cl $C_6H_4CHC_6H_5$, 168/0,1, 10; *n*-Cl $C_6H_4CHC_6H_{11}$, 160/0,02, 7,5; $C_6H_{11}CH$-*н*-C_6H_{13}, 178—179/0,05, 2,5; *n*-$CH_3OC_6H_4CH{-}C{=}CHCH{=}CHCH{=}N$, 180/0,1, 1; $(C_2H_5)_2NCH_2CHCH_2N(C_2H_5)_2$, 137—138/0,1, 1; C_6H_{11}-$CHC{=}CHCH{=}CHS$, 155/0,1, 10. Получены **II** типа $(C_6H_5)(C_6H_{11})CHOC(Y)(CH_2X)_2$ (перечисляются X, Y, т. кип. в °С/*мм*, СА : АП): $(CH_3)_2N$, H, 140—145/0,1, 2,5; N-пиперидил, H, 177/0,01, 5,5; $(C_2H_5)_2N$, CH_3, 155—165/0,2, 10. Получены следующие **III** типа $RCH[CH_2N(C_2H_5)_2]_2$ (перечисляются R, способ получения, т. кип. в °С/*мм*, СА : ПА): $C_6H_5CHCH(CH_3)_2$, A, 110/0,05, 2,5; $C_6H_5CHCH_2CH(CH_3)_2$, A, 115/0,05, 11; C_6H_5CH-*н*-C_6H_{13}, A, 143/0,05, 10; $C_6H_5CHCH(C_2H_5)$-*н*-C_5H_{11}, A, 155/0,3, 5,4; $(C_6H_5)_2CH$, A, 145—150/0,2, 9,25; $C_6H_5{-}CHC_6H_{11}$, A, 147 — 149/0,001, 25; C_6H_5CH-$CHCH_2CH_2CH_2CH_2$, A, 138/0,1, 4; C_6H_5CH-циклогексен-1-ил, 160—170/0,1, 6; $C_6H_5CH_2CHC_6H_5$, Б, 160—162/0,6, 4; $(C_6H_5)_2C(OH)$, —, 165—170/0,01 (230/12), 1; $C_6H_5CHCH_2C{=}CHCH{=}CHO$, A, разл., —, C_6H_5-$CHCH[CH_2N(C_2H_5)_2]_2$, A, 165/0,1, 7,5; *n*-$CH_3C_6H_4$-CHC_6H_{11}, A, 180—185/0,6, 4; *n*-$ClC_6H_4CHC_6H_5$, A, 160—168/0,6, 7,5; *n*-$CH_3OC_6H_4CHC_6H_5$, A, 163/0,05, 9,1; *n*-$C_6H_{11}C_6H_4CHCH_2CH_2CH(CH_3)_2$, A, 164—168/0,01, 4; *n*-$C_6H_{11}C_6H_4CHC_6H_{11}$, A, 243/0,2, 1; 9-флуоренил, B, 169/0,05, 7,1; 9-декагидрофлуоренил (получен восстановлением предыдущего в-ва на скелетном Ni в сп. при 125 *ат* и 220—230°), 153/0,05, 5; 9-(9-[2,2′-*бис*-диэтиламино]-изопропил)-флуоренил, B, 195/0,05, 4,5; 9-(2-хлорфлуоренил), B, 175—178/0,3, 4; 9-(9,10-дигидроантрил), B, 195/0,3, 3,3; 9-ксантил, B, 164—166/0,3, 4,5; N-фенотиазинил, B, 194/0,05, 11,25; N-3-хлорфенотиазинил), B, 195/0,2, 3,4; N-[N′-(*n*-хлорбензгидрил)-пиперазинил], B, 218/0,1, 3. Получены **III** типа $RCH(CH_2X)_2$ (перечисляются X, R, способ получения, т. кип. в °С/*мм*, СА : АП): $N(CH_3)_2$, $(C_6H_5)_2CH$, A, 141—145/0,1, 2; $N(CH_3)_2$, $C_6H_5CHC_6H_{11}$, A, 141—145/0,2, 3; N-пиперидил, $C_6H_5CHC_6H_{11}$, A, 186/0,1, 10; N-морфолинил, $C_6H_5CHC_6H_{11}$, A, 202—205/0,1, 4; $N(CH_3)_2$, N-фенотиазинил, B, 190/0,1, 1,3; $N(CH_3)_2$, N-(3-хлорфенотиазинил), A, 178/0,1, 4,5. Э. Б.

25586. Синтез и превращения виниловых эфиров этаноламинов. Сообщение 5. Виниловые эфиры ди- и триэтаноламинов. Шостаковский М. Ф., Чекулаева И. А., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1954, № 6, 1111—1118

Винилированием ди-(**I**) и триэтаноламинов (**II**) в условиях р-ции Фаворского-Шостаковского (Ж. общ. химии, 1943, **13**, 1) получены соответствующие полные (**III**, **IV**) и неполные (**V**, **VI**, **VII**) виниловые эфиры (ВЭ). $\mathbf{I} + HC{\equiv}CH \rightarrow HN(CH_2CH_2OCH{=}CH)_2$ **III** + $HOCH_2CH_2NHCH_2CH_2OCH{=}CH_2$ **V**; $\mathbf{II} + HC{\equiv}CH \rightarrow N(CH_2CH_2OCH{=}CH_2)_3$ **IV** + $HOCH_2CH_2N(CH_2CH_2OCH{=}CH_2)_2$ **VI** + $CH_2{=}CHOCH_2CH_2N(CH_2CH_2OH)_2$ **VII**. Изучены некоторые хим. превращения полученных ВЭ. Найдено, что ВЭ диэтаноламинов, в противоположность ВЭ многоатомных спиртов, не циклизуются в условиях р-ции Фаворского-Шостаковского; не образуют ацеталей со спиртами под действ. конц. HCl; не полимеризуются под действ. конц. HCl и $FeCl_3$, а только под действием свободнорадикальных инициаторов. Полученные полимеры обладают трехмерной структурой. Описана полимеризация ВЭ **I** и **II** (60—65°, 100 час.) под влиянием 2,2-азобиснитрила изомасляной к-ты. В автоклав емк. 2,5 *л* загружают 65,7 *г* **I**, 7,3 *г* алкоголята K и 150 *мл* C_6H_6, наполняют C_2H_2 до 14—16 *ат* и нагревают при 140—150° 4—6 час. (C_2H_2 подают до поглощения теоретич. кол-ва), перегонкой смеси выделены **III**, выход 64,2%, т. кип. 80,5—81,5°/8 *мм*, 68—69°/3,5 *мм*, n_D^{20} 1,4576, d_4^{20} 0,9491, и **V**, выход 13,2%, т. кип. 95°/4 *мм*, n_D^{20} 1,4687, d_4^{20} 1,007. Винилирование **I** в присутствии KOH (10% от веса **I**) дало меньшие выходы соответствующих ВЭ. Аналогично из 100 *г* **II**, 10 *г*

КОН и 150 *мл* C_6H_6 (150—160°, 1,8 моля C_2H_2 на 1 моль **II**) получены **V**, **VI** и **VII** (приведены выход в %, т. кип. в °С/*мм*, n_D^{20} и d_4^{20}); **V**, 2,6, 122/5, 1,4678, 0,9696; **VI**, 66,7, 125—126/4,5, 1,4725, 1,0022; **VII**, 3,4, 141—142/3,5, 1,4805, 1,0596. Выход **V** 65% при введении в р-цию 3 молей C_2H_2 на 1 моль **II**. Показана зависимость выхода ВЭ **I** и **II** от условий р-ции. Строение полученных ВЭ доказано гидролизом их 2%-ной H_2SO_4 до CH_3CHO и исходных этаноламинов и гидрированием с выходом 65—70% над скелетным Ni (10—12 час.) в соответствующие этиловые эфиры этаноламинов (приведены в-во, т. кип. в °С/*мм*. n_D^{20}, d_4^{20}): диэтиловый эфир **I**, 84—86/14, 1,4227, 0,8855; моноэтиловый эфир **I**, 90—90,5/4,5, 1,4471, 0,9676; триэтиловый эфир **II**, 104/3,5, 1,4388, 0,9203; диэтиловый эфир **II**, 109—110/4,5, 1,4418, 0,9510; моноэтиловый эфир **II**, 136—137/4,5, 1,4635, 1,0259. Сообщение 4 см. РЖХим, 1955, 7580. Н. К.

25587. Синтез и превращения виниловых эфиров этаноламинов. Сообщение 6. Виниловый эфир β-(фениламино)этанола. Шостаковский М. Ф., Чекулаева И. А., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, № 1, 146—153

Исследована р-ция винилирования β-(фениламино)-этилового спирта (**I**) ацетиленом. Винилированием **I** в присутствии его калиевого алкоголята (**II**) получают виниловый эфир **I** (**III**), выход 83—85%. Применение КОН вместо **II** уменьшает выход **III** до 47—50%. **I** винилируется труднее незамещ. спиртов жирного ряда (Фаворский А. Е., Шостаковский М. Ф., Авт. свид. 59308 (1941); Ж. общ. химии, 1943, **13**, 1), но все же замена в β-аминоэтиловом спирте атома Н в группе NH_2 на C_6H_5-радикал повышает реакционную способность аминоспирта при р-ции винилирования. Строение **III** было доказано гидролизом 2%-ной H_2SO_4, в результате чего образуется CH_3CHO, и гидрированием в автоклаве над скелетным Ni при 120°, приводящим к образованию β-(фениламино) этилэтилового эфира, т. кип. 107—108°/4 *мм*, n_D^{20} 1,5360, d_4^{20} 1,002. **III** в отличие от виниловых эфиров других аминоспиртов в присутствии следов конц. HCl превращается в циклич. ацеталь 2-метил-3-фенилоксазолидин (**IV**), т. пл. 58,5—59,0° (из CH_3OH):

$$CH_2{=}CHOCH_2CH_2NHC_6H_5 \rightarrow CH_3\underline{CHOCH_2CH_2N}C_6H_5 \ \mathbf{IV}.$$

Наряду с **IV** при этом образуются также **I** и в-во состава $C_{12}H_{15}ON$, т. пл. 96—98°, образующиеся, очевидно, в результате распада ацеталя. Найдено, что **III** не присоединяет спирты, и синтез ацеталей на основе **III** осуществить не удалось. Строение **IV** было доказано гидролизом 2%-ной H_2SO_4 и идентичностью свойств **IV** со свойствами 2-метил-3-фенилоксазолидина, полученного взаимодействием ацетальдегида и I. Аминоацетали $CH_3CH(OR)OCH_2CH_2NHC_6H_5$ (**V**) так же, как и **III**, обладают большой склонностью к циклизации. Из-за неустойчивости **V** в условиях р-ции удалось выделить лишь продукты их превращения: **IV** и соответствующие спирт и диалкил-(арил)-ацеталь. **III** полимеризуется под влиянием азонитрила изомасляной к-ты (60—65°, 100 час.). $FeCl_3$ и конц. HCl не вызывают полимеризации **III**. **II** получают нагреванием **I** с металлич. К до 60—70°. 75,5 *г* **I**, содержащего 8,3 *г* **II**, и 150 *мл* C_6H_6 загружают в стальной автоклав емкостью 2,5 *л* и под давлением 14—16 *ат* вводят ацетилен. Автоклав нагревают до 140—150° и выдерживают при этой т-ре 4—6 час., выход **III** 83,0%, т. кип. 116—116,5°/6 *мм*, 108—109°/3,5 *мм*, n_D^{20} 1,5523, d_4^{20} 1,0295. С. В.

25588. Исследование продукта взаимодействия 1,4-ди-(диметиламино)-2-хлорбутена-2 с серной кислотой. Бабаян В. О., Докл. АН АрмССР, 1955, **21**, № 2, 77—79 (рез. арм.)

Установлено, что при сернокислотном гидролизе 1,4-ди-(диметиламино)-2-хлорбутена-2 (**I**) с хорошим выходом образуется *n*-толуиловая к-та (**II**), которая идентифицирована в виде продукта ее окисления — терефталевой к-ты (**III**) и ее диметилового эфира (**IV**) (ср. РЖХим, 1955, 37198). 15 *г* **I** и 50 *мл* H_2SO_4 (*d* 1,83) нагревают 2 дня до 100°. При выливании в холодную воду получено 7,8 *г* **II**, т. пл. 178—179° (из водн. спирта). 1 *г* **II** кипятят 4 часа с 4,95 *г* NaOH и 3,3 *г* $KMnO_4$ в 82,5 *мл* воды; прибавляют 0,5 *г* $KMnO_4$ и снова кипятят 5 час., получено 1,2 *г* **III**; сублимируется, т. пл. > 300°. 0,9 *г* **III** в 30 *мл* CH_3OH кипятят с 3 *г* конц. H_2SO_4 5 час. После упаривания остаток закристаллизовался, получено 0,8 *г* **IV**, т. пл. 140—141°. Э. К.

25589. Химия алифатических тиокарбамидов. Часть III. N,N'-диметилтиокарбамид. Сингх (Chemistry of aliphatic thiocarbamides. Part III. N,N'-dimethylthiocarbamide. Singh Ranbir), J. Indian Chem. Soc., 1954, **31**, № 5, 355—358 (англ.)

N,N'-диметилтиокарбамид (**I**) в виде сиропообразной массы получен из $(CH_3)_2NCSSSCSN(CH_3)_2$ (**II**) путем гидролиза и пиролиза. Изучено отношение **I** к различным реагентам; свойства **I** сравнивались со свойствами ранее изученных алифатич. тиокарбамидов (см. часть II, РЖХим, 1955, 48848). Установлено, что 1 н. и 5 н. H_2SO_4 не действует на I; 1 н. и 5 н. NaOH после кипячения с **I** (1 час.) дают соответственно 0% и 39,3% амина и 5% и 54% H_2S. В отличие от других моно- и дизамещ. тиокарбамидов **I** подвергается заметному десульфированию при действии щел. $(CH_3COO)_2Pb$, $CdSO_4$, HgO, $KZnO_2$ и др. (напр., кипячение 1 час с р-ром $KZnO_2$ десульфирует **I** на 9,5%). **I** образует с водн. р-ром $AgNO_3$ 3 комплекса ($I \cdot 2\,AgNO_3$, $I \cdot AgNO_3$, $2\,I \cdot AgNO_3$), более растворимых, чем N,N'-диметил- и N-метилтиокарбамиды. **I** с HNO_2 (в разб. CH_3COOH) образует нестабильное нитрозопроизводное $CH_3NHCSN(NO)CH_3$, т. пл. 45—50° (разл.). При окислении Br_2 в неводн. среде образуется клейкая белая масса, выделяющая J_2 из водн. KJ и разлагающаяся с выделением серы при нагревании со щелочами; образует пикрат; в-во сходно по свойствам с «формамидиндисульфидом». Подобно другим тиокарбамидам **I** определяется иодометрически и р-ром $Hg(NO_3)_2$. В присутствии $ZnCl_2$ с $(CH_3CO)_2O$ **I** образует $CH_3N(COCH_3)CSNHCH_3$, т. пл. 89°. 1,06 *г* **II** кипятят 1 час с 50 *мл* к-ты или щелочи (1 н. или 5 н.), в гидролизате определяют **I** после удаления горчичного масла и CS_2 (экстракция эфиром), H_2S (H_2SO_4 и пропускание CO_2) и неразложившегося **II** и серы (фильтрование). Гидролиз 1 н. NaOH, 5 н. NaOH, 1 н. H_2SO_4 и 5 н. H_2SO_4 соответственно дал выход: 6.7, 15, 19 и 13,5% (от теории). Пиролиз проводят нагреванием 10 *г* **II** (15 мин., 110°), после очистки получают **I**, выход 20—30%. М. К.

25590. Получение карбоната гуанидина. Дессень (Préparation du carbonate de guanidine. Desseigne Gérard), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 10, 1193—1194 (франц.)

Карбонат гуанидина (**I** — основание) получают следующим путем: кипятят 1 час р-р 1 моля нитрата **I** и 1,01 моля NaOH в 500 *мл* абс. спирта, фильтруют при 10°, фильтрат при 5° насыщают 25 *л* CO_2, отделяют $NaHCO_3$. Р-р кипятят 30 мин., охлаждают до 10° и карбонат **I** промывают 100 *мл* спирта, выход 95%, чистота 96%, конверсия 85,5%. В 95%-ном спирте выход карбоната **I** 95%, чистота 98%, конверсия 72%. И. К.

25591. Синтез сернистых веществ на основе простых виниловых эфиров и ацетилена. Сообщение 12. О наиболее эффективных катализаторах в реакции

присоединения сероводорода к простым виниловым эфирам против правила Марковникова. Шостаковский М. Ф., Прилежаева Е. Н., Шапиро Э. С., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, № 4, 734—741

Изучались условия присоединения H_2S к винилфениловому (I) и винил-*п-трет*-бутилфениловому (II) эфирам в присутствии O_2, HCl в диоксане, аскаридола и 2,2-азобиснитрила изомасляной к-ты (III). В отличие от винилалкиловых эфиров (РЖХим, 1955, 5547), где присоединение H_2S приводит к смеси β,β'- и α,β'-диалкоксидиэтилсульфидов, винилариловые эфиры в равных условиях присоединяют H_2S, образуя исключительно β-арилоксиэтилмеркаптаны (IV) и β,β'-диарилоксидиэтилсульфиды (V). Р-ции присоединения к винилариловым эфирам, независимо от механизма, протекают медленнее по сравнению с винилалкиловыми эфирами. Наиболее эффективным катализатором для данного случая является III. Применение III в кол-ве 0,2% при 60° приводит к значительному сокращению времени р-ции, более полному использованию I и II и высокому выходу IV и V (90—96%). Получены β-феноксиэтилмеркаптан, т. кип. 96—100°/4—4,5 *мм*, 106—108,5°/7,5 *мм*, n_D^{20} 1,5610, d_4^{20} 1,1027, с $HgCl_2$ образует $C_6H_5OCH_2CH_2SHgCl$; β,β'-дифеноксидиэтилсульфид, т. кип. 181—183°/1,5—1,8 *мм*, т. пл. 54—55° (из сп.); β-*п-трет*-бутилфеноксиэтилмеркаптан, т. кип. 134—134,5°/4,5 *мм*, n_D^{20} 1,4536, d_4^{20} 1,0206, меркурхлорид, т. пл. 207° (разл., из сп.); β,β'-ди-*п*-ди-*трет*-бутилфеноксидиэтилсульфид, т. пл. 43,5° (из сп.). Исследовано влияние различных катализаторов на р-цию присоединения H_2S к винилбутиловому (VI) и к винилциклогексиловому (VII) эфирам; в случае VI в присутствии следов O_2 или р-ра HCl в диоксане образуется α,β'-дибутоксидиэтилсульфид (VIII) (от 20 до 32% сульфидной фракции). Применение аскаридола снижает содержание VIII до 1,5%. В присутствии III образуются исключительно β-бутоксиэтилмеркаптан и β,β'-дибутоксидиэтилсульфид с общим выходом до 98%. В случае VII содержание α,β'-дициклогексилоксидиэтилсульфида (IX) в сульфидной фракции достигает 100% в присутствии следов O_2 или р-ра HCl в диоксане. Аскаридол и III снижают содержание IX до 13—20% и 2—6%, соответственно. Сообщение 11 см. РЖХим, 1956, 3779. Р. С.

25592. Димеркапрол. Хорват (Dimercaprolum. Horváth Dezsö), Gyógyszerész, 1955, 10, № 7, 131—133 (венг.)

Краткие сведения о получении и применении 2,3-димеркаптопропанола (димеркапрол, дикаптол). В. С.

25593. Тиа- и дитиаалкан-*бис*-четвертичные аммониевые соли как агенты, блокирующие нервно-мышечную и ганглионарную передачу. Андрюс, Берджел, Моррисон (Thia- and dithia-alkanebis(quaternary ammonium) salts as neuromuscular- and ganglion-blocking agents. Andrews K. J. M., Bergel F., Morrison A. L.), J. Chem. Soc., 1953, Oct., 2998—3002 (англ.)

По аналогии с *бис*-четвертичными аммониевыми соединениями (типа декаметония) синтезированы соединения, в которых одна или две метиленовые группы цепи заменены атомами серы. Тиасоединения получены р-цией меркаптида натрия, растворенного в спирте, с 2-хлорэтилдиметиламином в атмосфере N_2 (J. Amer. Chem. Soc., 1943, 65, 438) с переводом получающихся третичных соединений в четвертичные посредством CH_3J. Для получения дитиасоединений использован ранее описанный метод (J. Amer. Chem. Soc., 1938, 60, 1765) с окислением получаемых меркаптидов иодом. При испытании на животных, а также на людях, соединения с более чем семью атомами между четвертичными атомами азота показали наибольшую нервно-мускульную блокирующую активность. Низшие гомологи обнаруживают угнетающее действие на кровяное давление кошки и блокируют передачу верхних, затылочных симпатич. ганглиев. 4-оксибутилдиметиламин (I) получен по методу Австона (J. Appl. Chem., 1951, 1, 469) или по Сморгонскому и Гольдфарбу (Ж. общ. химии, 1940, 10, 1113). 6-оксигексилдиметиламин (II) получен аналогично 1-6'-оксигексилпиперидину по методу Австона (см. ссылку выше). Моноэтиловый эфир адипиновой к-ты переводили действием $SOCl_2$ (III) в хлорангидрид, из которого действием диметиламина был получен соответствующий диметиламид, т. кип. 102—106°/0,25 *мм*, n_D^{20} 1,4573. Восстановлением последнего $LiAlH_4$ в эфире получен II, т. кип. 114—116°/12 *мм*, n_D^{20} 1,4482. Р-цией I с III в C_6H_6 получен хлоргидрат 4-хлорбутилдиметиламина, т. пл. 118—119° (гигроскопич.). Аналогично из II и III в $CHCl_3$ получен хлоргидрат 6-хлоргексилдиметиламина (IV), т. пл. 110—112° (гигроскопич.). 3-хлорпропилдиметиламин, а также 3-хлорпропилдиэтиламин (V) получены конденсацией диалкиламина с 1-бром-3-хлорпропаном в эфире (Marxer, Helv. chim. acta, 1941, 24, 209). Из 4-хлор-1-бромбутана и триметиламина получен 4-хлорбутилтриметиламмонийбромид (VI), т. пл. 134—136°. 1-меркаптоэтилдиметиламин получен из хлорсоединения по методу Клинтона (J. Amer. Chem. Soc., 1948, 70, 950). Высшие гомологи получены тем же методом: 3-меркаптопропилдиметиламин, т. кип. 40—41°/12 *мм*, n_D^{20} 1,4666; 4-меркаптобутилдиметиламин (VII), т. кип. 84°/35 *мм*, n_D^{20} 1,4677. 3-меркаптопропилдиэтиламин получен также по известному методу (Gilman и др., J. Amer. Chem. Soc., 1945, 67, 1845). К 1 *г* Na, растворенному в 25 *мл* спирта, добавляли 4,4 *г* 2-меркаптоэтилдиметиламина (VIII). После добавления 2-хлорэтилдиметиламина (полученного из 6,4 *г* хлоргидрата) смесь кипятили 10 мин. и после стояния ~12 час. при ~20° и перегонки в вакууме получен 1,5-*бис*-диметиламино-3-тиапентан (IX), т. кип. 58—60°/0,15 *мм*, n_D^{20} 1,4757. 3 *г* IX в 15 *мл* C_6H_6 при 0° обрабатывались 5,3 *г* CH_3J в 15 *мл* C_6H_6; 3-тиапентан-1,5-*бис*-(триметиламмонийиодид) получен с выходом 73%, т. пл. 298—300° (разл., из CH_3OH). Аналогично получен 1,6-*бис*-диметиламино-3-тиагексан (X) — из 0,9 *г* Na в 30 *мл* сухого спирта и 4,2 *г* VIII в 5 *мл* спирта с последующим добавлением 5 *г* свободного 3-хлорпропилдиметиламина в 15 *мл* сухого спирта, выход 74%, т. кип. 57°/0,2 *мм*, n_D^{21} 1,4742. Из 2,8 *г* X в 15 *мл* сухого эфира и 4,6 *г* CH_3J получен 3-тиагексан-1,6-*бис*-(триметиламмонийиодид), выход 86%, т. пл. 236,5—237,5°. 4-тиагептан-1,7-*бис*-(триэтиламмонийиодид) (XI) получен двумя методами; а) действием Na_2S на 3-хлорпропилтриэтиламмонийиодид в водн. спирте, выход 25%, т. пл. 257—258° (из сп.), б) 0,36 *г* Na в 10 *мл* спирта обрабатывали 2,2 *г* диэтил-3-меркаптопропиламина в 3 *мл* спирта, а затем 2,4 *г* V, после кипячения 1 час и обычной обработки получен 1,7-*бис*-диэтиламино-4-тиагептан (XII), т. кип. 80—81°/0,03 *мм*, n_D^{20} 1,4730; из 1,6 *г* XII и 1,25 *мл* C_2H_5J в 5 *мл* спирта получен XI, выход 1,7 *г*, т. пл. 256—257° (разл., из C_3H_7OH). 5-тианонан-1,9-*бис*-(триметиламмонийбромид) получен из 3 *г* Na_2S и 5,8 *г* VI в 100 *мл* 50%-ного водн. спирта нагреванием в течение 3 час., выход 25%, т. пл. 232—233°; 1,11-*бис*-диметиламино-5-тиаундекан (XIII) получен аналогично XII из 0,5 *г* Na в 15 *мл* сухого спирта и 2,7 *г* VII в 3 *мл* спирта с последующим добавлением 2,75 *г* IV в 10 *мл* спирта; выход XIII 64%, т. кип. 100—105°/0,2 *мм*. 2,5 *г* XIII в 10 *мл* C_6H_6 и 3,1 *г* CH_3J в 5 *мл* C_6H_6

(0°, 24 часа), дали 5-тиаундекан-1,11-*бис*-триметиламмонийиодид, выход 79%, т. пл. 183—185° (из сп.). 3 *г* 2-меркаптоэтилдиметиламина в 5,6 *мл* 5 н. NaOH обрабатывали 4,25 *г* иода в водн. KJ; выход дисульфида 70%, т. кип. 72°/0,1 *мм*. Полученное масло обрабатывали 2 *мл* CH_3J в 8 *мл* сухого C_6H_6, выход 3,4-дитиагексан-1,6-*бис*-(триметиламмонийиодида) 88%, т. пл. 240° (из CH_3OH). 7,6 *г* хлоргидрата S-3-диэтиламинопропилтиуронийхлорида нагревали в 17,4 *мл* 5 н. NaOH 20 мин. при 90°, затем добавляли 3,7 *г* иода в р-ре KJ. Дисульфид экстрагировали эфиром, получен 1,8-*бис*-диэтиламино-4,5-дитиаоктан (XIV) (Gilman и др., см. выше), выход 51%, т. кип. 130—136°/0,5 *мм*. 1 *г* **XIV** в 5 *мл* C_6H_6 и 1 *мл* C_2H_5J (3 часа, 45° и ~12 час., ~20°) дали 4,5-дитиаоктан-1,8-*бис*-(триэтиламмонийиодид), выход 41%, т. пл. 236° (из сп.). К р-ру 3,9 *г* **VII** в разб. NaOH добавляли 4,9 *г* иода в 100 *мл* 20%-ного водн. KJ, получен 1,10-*бис*-диметиламино-5,6-дитиадекан, (XV), выход 67%, т. кип. 110—112°/0,3 *мм*. Из 2,6 *г* **XV** в 15 *мл* сухого C_6H_6 и 1,8 *мл* CH_3J получен 5,6-дитиадекан-1,10-*бис*-(триметиламмонийиодид), т. пл. 198—199° (из сп.). Т. К.

25594. **Химия тиокарбамилсульфидов и родственных соединений. Часть I. Пиролитическое разложение тетраметил- и тетраэтилтиокарбамилдисульфидов. Их роль в качестве вулканизирующих агентов.** **Шахасрабудхей, Радхакришнан** (The chemistry of thiuram sulphides and allied compounds. Part I. Pyrolytic derangement of tetramethyl- and tetraethyl-thiuram disulphides. Their role as vulcanisation agents. Sahasrabudhey R. H., Radhakrishnan K. L.), J. Indian Chem. Soc., 1954, **31**, № 11, 853—860 (англ.)

При сухой перегонке (200°) тетраметилтиокарбамилдисульфида (I) образуются в основном CS_2, S и тетраметилтиокарбамид (II), т. пл. 78°, а из тетраэтилтиокарбамилдисульфида (III) — CS_2, диэтиламмониевая соль диэтилдитиокарбаминовой к-ты (IV), т. пл. 81°, и небольшое кол-во тетраэтилтиокарбамида (V). При т-ре р-ции 150—160° из I образуется также незначительное кол-во диметиламмониевой соли диметилдитиокарбаминовой к-ты (VI), т. пл. 132°. Авторы предполагают, что первичными продуктами разложения являются S и соответственно тетраметил- и тетраэтилтиокарбамилмоносульфиды (VII и VIII) по схемам: а) $\mathbf{I} \xrightarrow{-S} \mathbf{VII} \xrightarrow{-CS_2} \mathbf{II}$; б) $\mathbf{III} \xrightarrow{-S} \mathbf{VIII} \longrightarrow \mathbf{IV}$ [побочные р-ции: а) $\mathbf{VII} \longrightarrow \mathbf{VI} \xrightarrow{-H_2S} \mathbf{II}$, и б) $\mathbf{VIII} \xrightarrow{-CS_2} \mathbf{V} \xleftarrow{-H_2S} \mathbf{IV}$]. Дисульфид дает свободные радикалы ($R_2NC(S)S$ —), которые под влиянием восстановительных агентов претерпевают диспропорционирование с образованием ионов $R_2NC(S)^+$ и $R_2NC(S)S^-$, образующими далее соответственно **VII** или **VIII**;

```
       ¦ C(S) — S
      /        |
R₂N¦---------  |  ---          R₂NC⫽S---H \
      \        |                   \S---H / NR₂      Б
       C(NR₂)—S        A
```

последние, по предложению автора, циклизуются в соединение типа (*А*), чему соответствует образование CS_2 и тетраалкилтиокарбамида. Свойства **IV** (стабильность при пиролизе, летучесть и растворимость в органич. р-рителях) объясняются предлагаемой структурой (*Б*). **IV** не изменяется при перегонке (т. кип. 125°) и нагревании в запаянной трубке (125°, 3 часа); **VI** перегоняется (т. кип. 140°) без изменения, но легко разлагается в сходных условиях, выделяя H_2S, S и II. Основными продуктами пиролиза **VII** и **VIII** являются соответственно II и IV. Na- и Zn-соли диэтилдитиокарбаминовой к-ты при пиролизе образуют CS_2, H_2S, Na_2S или ZnS и VI. При пиролизе смеси I и III не образуется смешанный продукт. Свойства I и III как вулканизаторов, ускорителей и замедлителей старения объясняются медленным образованием S (при циклизации, в момент образования свободных радикалов, содержащих активный атом S) и других соединений, являющихся вулканизаторами и ускорителями (VII или VIII, IV или VI, неорганич. соли дитиокарбаминовой к-ты, основные в-ва, подобные анилину и трифенилгуанидину) и антиокислительными свойствами II и возможно V. П. С.

25595. **Путь к синтезу пиретриновой кислоты (предварительное сообщение).** **Иноуэ, Синохара, Оно** (第二菊酸の合成（予報）. 井上雄三, 篠原照己, 大野稔) 防蟲科學, Ботю кагаку, Scient. Insect Control, 1954, **19**, № 1, 35—37 (япон.)

Сделана попытка синтезировать диметилкарбоксипропенилциклопропанкарбоновую к-ту (I) по схемам (А) и (Б).

А) $CH_3C(CH_3){=}CH{-}CHO \xrightarrow[\text{Zn в абс. } C_6H_6]{CH_3CHBrCOOC_2H_5} CH_3C(CH_3){=}CHCH(OH)CH(COOC_2H_5)CH_3$ (II) → $\xrightarrow[Cu]{N_2CHCOOC_2H_5} C_2H_5OOC\underline{CHC(CH_3)_2CH}CH(OH){-}CH(COOC_2H_5)CH_3$ (III) → $\xrightarrow{-H_2O} C_2H_5OOC\underline{CHC(CH_3)_2CH}CH{=}C(COOC_2H_5)CH_3$ (IV) $\xrightarrow{\text{спирт. KOH}}$ I;

Б) $\mathbf{II} \xrightarrow{-H_2O} CH_3C(CH_3){=}CHCH{=}C(COOC_2H_5)CH_3 \xrightarrow[Cu]{N_2CHCOOC_2H_5} \mathbf{IV} \rightarrow \mathbf{I}$.

По схеме (А) получили I, кристаллич., т. пл. 180—180,5° (из $CHCl_3$ и воды), которая, очевидно, является одним из четырех возможных стереоизомеров для синтетич. I. Д. К.

25596. **Об устойчивости ненасыщенных углеродных четырехчленных колец.** **Фогель** (Über die Stabilität des ungesättigten Kohlenstoff-Vierringes. Vogel Emanuel), Angew. Chemie, 1954, **66**, № 20, 640—641 (нем.)

На основе дибромида циклооктатетраена получен в три стадии [через 1,2-дибромциклобутендикарбоновую-3,4 к-ту и ее диметиловый эфир (I)] диметиловый эфир *цис*-циклобутендикарбоновой-3,4 к-ты (II). Во избежание раскрытия цикла последнюю стадию — дебромирование I—рекомендуется проводить при невысокой т-ре (кипячение в CH_3OH, 1 час). При нагревании до 140° уже в течение 2 мин. II колич. изомеризуется исключительно в *цис-транс*-изомер диметилового эфира муконовой к-ты. *Цис*-циклобутендикарбоновая-3,4 к-та, полученная осторожным омылением **II**, по своей термич. устойчивости сравнима с II. Циклобутен, в отличие от II, не изомеризуется даже при 200°. Автор считает, что наличие электроотрицательных заместителей (Cl, Br, $OCOCH_3$, COOH, $COOCH_3$) в положениях 3,4 понижают, а алкильные группы, повидимому, повышают термич. устойчивость циклобутенового кольца. А. Ф.

25597. **Циклопентеноны из лактонов.** **Раи, Дев** (Cyclopentenones from lactones. Rai Ch., Dev Sukh), Experientia, 1955, **11**, № 3, 114—115 (англ.)

Показано, что при нагревании лактонов общей ф-лы $R\underline{CH_2C(CH_3)CH_2CH_2C(O)O}$ с полифосфорной к-той на водяной бане (1,5—2,5 часа) образуются соответствующие циклопентеноны общей ф-лы $R\underline{C{=}C(CH_3)CH_2{-}CH_2CO}$ с выходами > 90%. Ниже последовательно приведены R, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, n_D^{20}, т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона в °С: C_2H_5, 90—92, 95—96/18, 1,4780, 186; *н*-C_3H_7, 92—97, 105/17, 1,4775, 182; *н*-C_4H_9, 92—95, 124—125/20, 1,4775, 153,5;

н-C_5H_{11}, 92—95, 138—139/20, 1,4760, 123; *н*-C_6H_{13}, 92—94, 145—147/20, 1,4735, 135. Т. Г.

25598. Исследования в алициклическом ряду. Часть II. Синтез и реакции 2-фенилциклопентен-2-она. **Амиэл, Лёфлер, Гинсберг** (Studies in the alicyclic series. Part II. Synthesis and reactions of 2-phenylcyclopent-2-enone. Amiel Yaacov, Löffler Alfred, Ginsburg David), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, №14, 3625—3628 (англ.)

Осуществлен синтез 2-фенилциклопентен-2-она (I) из 1-фенилциклопентена (II) через нестойкий нитрозохлорид II (III), который в р-ре пиридина отщепляет HCl и дает оксим II (IV). Кислотное омыление IV приводит к I. Конденсацией I с дибензиловым эфиром малоновой к-ты (V) по методу Михаэля с последующим каталитич. гидрированием и декарбоксилированием получается *транс*-3-кето-2-фенилциклопентануксусная к-та (VI), а также 2-фенилциклопентанон (VII). Восстановлением V получили *транс*-2-фенилциклопентануксусную к-ту (VIII), которую превратили в *транс*-2-фенилциклопентанизопропионовую к-ту (IX). *транс*-Конфигурация VI и VIII доказана превращением их в *транс*-3,6-дикето-4,5-бензгидриндан (X) и *транс*-6-кето-4,5-бензгидриндан (XI) соответственно. Циклизация хлорангидрида IX дает *транс*-1,2,3,6,7,8,9,10-октагидро-6-кето-4,5-бензазулен (XII). К C_6H_5MgBr (из 90 *г* Mg) в 2000 *мл* сухого эфира прибавляли по каплям 300 *г* циклопентанона в 300 *мл* сухого эфира в течение 2,5 часов. Смесь омыляли насыщ. р-ром NH_4Cl (600 *г*). Остаток после отгонки р-рителя, избытка C_6H_5Br и циклопентанона обрабатывали безводн. щавелевой к-той (60 *г*) в 1,5 *л* кипящего толуола. Перегонкой выделяли II, выход 415—430 *г*, т. кип. 133—135°/25 *мм*. К смеси 117 *г* II, 200 *мл* лед. CH_3COOH и 178,5 *мл* *н*-амилнитрита при перемешивании прибавляли 139 *мл* конц. HCl (1,5—2 часа, т-ра от —10 до —20°), размешивали еще 2 часа при —30° и отфильтрованный влажный III смешивали с 160 *мл* пиридина и нагревали при 100°. Массу разбавляли водой и получали IV, т. пл. 158—159° (из сп.), кислый гидролиз которого (см. РЖХим, 1954, 18001) давал I, выход 30%, т. пл. 72° (из сп.). Конденсацией 59 *г* I, 139 *г* V с *трет*-C_4H_9OK получили 53 *г* жидкого продукта, нагреванием которого (180—190°, 30 мин.) получили VI, выход 44 *г*, т. кип. 200—210° (0,6 *мм*, т. пл. 109—110° (из эфира). Из VI и CH_2N_2 получили ее метиловый эфир; его 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 137—138° (из CH_3OH-сп.). VII, выделенный наряду с VI из реакционной смеси, имел т. кип. 115—117°/1 *мм*. Бромирование VII (7,36 *г*) Br_2 в CCl_4 и отщепление HBr 2,6-лутидином дает I с выходом 4,27 *г*. Восстанавливали 10 *г* VI по описанному ранее методу (см. Huang-Minlon, J. Amer. Chem. Soc., 1946, **68**, 2487), получили VII, выход 8,5 *г*. Р-р 9,5 *г* VIII в 50 *мл* абс. C_6H_6 обрабатывали 6,7 *мл* $SOCl_2$, выдерживали 2 часа и р-ритель удаляли в вакууме. Остаток растворяли в сухом C_6H_6 (50 *мл*) и добавляли эфир. р-р CH_2N_2 (0°). Через ~12 час. (20°) отгоняли C_6H_6 и приливали 100 *мл* абс. спирта. Затем добавляли 10 *г* Ag_2O, кипятили 3—4 часа, вносили 15 *г* KOH и кипятили еще 4 часа. После подкисления HCl (к-той) выделяли IX, выход 6,7 *г*, т. пл. 77—78° (из петр. эф.). Р-р 1,92 *г* IX в 10 *мл* C_6H_6 обрабатывали 3 *мл* $SOCl_2$. После удаления C_6H_6 остаток растворяли в 25 *мл* CS_2, прибавляли 1,35 *г* $AlCl_3$, кипятили смесь 3 часа, прибавляли разб. HCl, экстрагировали эфиром и перегоняли, получили XII, выход 75%, т. пл. 66—67° (из петр. эф.); семикарбазон XII, т. пл. 202—203°. X и XI получали соответственно из 10 *г* VI или VIII и 100 *г* HF; выход X 3,5 *г*, т. пл. 133—134° (из CH_3OH); диоксим, т. пл. 206° (разл., из CH_3OH); выход XI 8,5 *г*, т. пл. 87,5—88,5° (из CH_3OH); оксим, т. пл. 181° (из CH_3OH); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 242—244° (из сп.). Часть I см. РЖХим, 1955, 26129). Б. А.

25599. Исследования в алициклическом ряду. III. Конденсация Михаэля 1-ацетилциклоалкенов с циклоалканонами. **Розенфельдер, Гинсбург** (Studies in the alicyclic series. Part III. Michael condensation of 1-acetylcycloalkenes with cycloalkanones. Rosenfelder W. J., Ginsburg David), J. Chem. Soc., 1954, August, 2955—2958 (англ.)

Конденсацией 1-ацетилциклоалкенов $\overline{CH_2CH_2(CH_2)_n\text{-}CH=}CCOCH_3$ (I) с циклоалканонами $\overline{CH_2CH_2(CH_2)_m\text{-}CH_2}CO$ (II) в присутствии $(CH_3)_3COK$ (III) синтезированы соединения общей ф-лы (IV), которые предполагается использовать для синтеза новых небензеноидных систем ароматич. характера. При этом побочно образуются продукты ди- и полимеризации I и II. I ($n=1$) получен известным путем (Rapson, Robinson, J. Chem. Soc., 1935, 1287), очищен через семикарбазон, т. кип. 80—82°/33 *мм*. I ($n=2$) синтезирован по описанной методике (Christ, Fuson, J. Amer. Chem. Soc., 1937, **59**, 893), очищен как I ($n=1$), т. кип. 195—200°. I ($n=3$) приготовлен как описано (Taub, Szmuszkovicz, J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 2117), но при —20°, и при дегидрохлорировании промежуточно образующегося 1-ацетил-2-хлорциклогексена действием Na_2CO_3 выход I ($n=3$) 70%, т. кип. 207—215°.

IV $(CH_2)_{m+2}$ $(CH_2)_{n+1}$

I ($n=1$, 2 и 3) охарактеризованы ИК-спектрами. 5,5 *г* I ($n=1$) и III (из 2,1 *г* K) кипятят 1 час в 25 *мл* сухого C_6H_6, к охлажд. смеси приливают 4 *мл* CH_3COOH, бензольный р-р промывают водой, перегонка дает смесь продуктов самоконденсации I (1,7 *г* в-ва с т. кип. 135—160°/1 *мм*, 1,1 *г* с т. кип. 160—220°/1 *мм* и 2,3 *г* остатка). Аналогично из 4,2 *г* II ($m=1$) и III (2 *г* K) получают 1,6 *г* циклопентилиденциклопентанона, т. кип. 99—101°/2 *мм*, n_D^{20} 1,5262; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 222,5—223,5° (из $CH_3COC_2H_5$-сп.); оксим (ОК), т. пл. 120—121° (из сп.), и 2,2 *г* 2,5-дициклопентилиденциклопентанона (V), 165—170°/2 *мм*, т. пл. 82,5—83,5° (из сп.). Аналогично из II ($m=3$) после кипячения в течение 4,5 час. получают 2,6 *г* циклогептилиденциклогептанона, т. кип. 130—135°/0,9 *мм*, n_D^{19} 1,5212, ИК-спектр дает наличие системы —C=C—C=O, ДНФГ 144—145° (из $CH_3COOC_2H_5$-CH_3OH). К суспензии III (из 0,0525 *г-атома* K) в 20 *мл* сухого C_6H_6 добавляют р-р 0,05 моля II ($m=3$), затем сразу приливают р-р 0,05 моля I ($n=2$) в 5 *мл* C_6H_6, смесь кипятят 2 часа, охлаждают, приливают 4 *мл* CH_3COOH, затем 20 *мл* воды и 50 *мл* эфира; эфирно-бензольный р-р промывают водой, сушат над Na_2SO_4, перегонка дает 2,5 *г* II ($m=3$), т. кип. 60—85°/30 *мм*, и IV ($n=2$, $m=3$), выход 55,5%, т. кип. 150—151°/0,9 *мм*, n_D^{20} 1,5342; семикарбазон (СК), т. пл. 189—190° (из CH_3OH-хлф.), ДНФГ, т. пл. 196—197° (из $CH_3COOC_2H_5$-CH_3OH); СК, т. пл. 198,5—199,5° (из эф.). Аналогично синтезируют: IV ($n=3$, $m=2$), выход 54,5%, т. кип. 149—152°/0,8 *мм*, ОК, т. пл. 164—165° (из $CH_3COOC_2H_5$); СК, т. пл. 110—111° (из CH_3OH-хлф), высушенный при 100°/2 *мм* в течение 2 час., т пл. 194—195°; ДНФГ, т. пл. 200—200,5° (из $CH_3COOC_2H_5$-CH_3OH). IV ($n=3$, $m=3$), 57%, т. кип. 166—167°/0,4 *мм*, $n_D^{20,3}$ 1,5346; ОК, т. пл. 157,5—158,5° (из $CH_3COOC_2H_5$); СК, т. пл. 182—183° (из CH_3OH-хлф.); ДНФГ, т. пл.

190—191° (из $CH_3COOC_2H_5$-CH_3OH). К суспензии **III** (из 0,0525 *г-атома* K) в 30 *мл* C_6H_6 приливают р-р 0,05 моля **II** ($m = 3$) в 10 *мл* C_6H_6 и р-р 5,5 *г* **I** ($n = 1$) в 10 *мл* C_6H_6 при 5°, через 20 мин. смесь кипятят (20 мин.) и добавляют 4 *мл* CH_3COOH, выход **IV** ($n = 1$, $m = 3$) 41%, т. кип. 146—150°/1,2 *мм*; ОК, т. пл. 187,5—188,5°; ДНФГ, т. пл. 147—148° (из $CH_3COOC_2H_5$-(CH_3OH). К 0,0525 моля CH_3ONa в 30 *мл* C_6H_6 добавляют при 5° р-р 4,2 *г* **I** ($n = 3$) и 6,9 *г* **II** ($m = 1$) в 10 *мл* C_6H_6, обработка смеси через 35 мин., как описано выше, дает **IV** ($n = 3$, $m = 1$), выход 2,1 *г* (с примесью **V**), т. кип. 150—170°/1 *мм*, n_D^{20} 1,5357; ДНФГ, т. пл. 157—159° (из $CH_3COC_2H_5$-CH_3OH). Полученные **IV** охарактеризованы ИК-спектрами (доказывают наличие системы $C = C - C = O$), **IV** и их кристаллич. производные (ОК, ДНФГ и СК) — УФ-спектрами. А. Х.

25600. Восстановление гексахлорциклопентадиена. 1,2,3,4,5-пентахлорциклопентадиен. Мак-Би, Смит (The reduction of hexachlorocyclopentadiene. 1,2,3,4,5-pentachlorocyclopentadiene. McBee E. T., Smith D. K.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 2, 389—391 (англ.)

Показано, что постепенное каталитич. гидрирование гексахлорциклопентадиена (**I**) над PtO_2 в спирте приводит к 1,2,3,4,5-пентахлорциклопентадиену (**II**), затем образуется 1,2,3,4-тетрахлорциклопентадиен (**III**), дальнейшее гидрирование которого дает циклопентан (**IV**). **II** получили также при восстановлении **I** $SnCl_2$ в ацетоне или $LiAlH_4$ в эфире при —50°, а также восстановлением октахлорциклопентена (**V**) $LiAlH_4$ или при каталитич. гидрировании **V**. Идентифицировали **II** превращением в **III**, получением кристаллич. димера (**VI**), аддуктов с малеиновым ангидридом (**VII**) и циклопентадиеном (**VIII**). Хлорирование **VIII** в присутствии $AlCl_3$ приводит к октахлорметаниндену (**IX**). Р-ром NaOH в CH_3OH **II** разлагается; с конц. H_2SO_4 при 120° **II** дает **VI**. Гидрируют **I** над PtO_2 в абс. спирте и получают **VI**, выход 71%, т. пл. 217—218° (из петр. эф.). Подобным путем **I**, **II**, **V** превращают в **III**, выход 49, 38 и 49% соответственно, т. пл. 60—62°. В тех же условиях из **III** получают **IV**, выход 69%, т. кип. 45—50°, n_D^{20} 1,4045. Пиролиз **VI** в атмосфере N_2 при 340—350° приводит к **II**, выход 89%, т. кип. 84—87°/4 *мм*. 0,276 моля $LiAlH_4$ в абс. эфире прибавляют к 0,2 молям **I** в 300 *мл* абс. эфира при —50°, смесь выливают на лед и подкисляют HCl, получают **II**, выход 66,7%, т. кип. 84—86°/4 *мм*, n_D^{20} 1,5610, и **VI**, выход 10,3 *г*. Аналогично из 0,1 моля **V** получают 5,3 *г* **II**, т. кип. 110—115°/6 *мм*, и 12,3 *г* **VI**; общий выход 74%. 1 моль $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ в 350 *мл* ацетона прибавляют к р-ру 1 моля **I** в 100 *мл* ацетона, смесь выливают в воду и выделяют **VI**, выход 70%. Обычным путем из **II** и малеинового ангидрида получают **VII**, выход 69%, т. пл. 183—184,5° (из воды). 0,15 моля циклопентадиена прибавляют к кипящему р-ру 0,15 моля **II** в 200 *мл* петр. эфира, и удалив р-ритель, выделяют **VIII**, выход 57,5%, т. пл. 100—101° (из петр. эф.). Через р-р 0,0207 моля **VIII** в 35 *мл* CCl_4 в присутствии 0,2 *г* $AlCl_3$ пропускают Cl_2 (~20°, 160 мин.), смесь фильтруют и получают **IX**, т. пл. 150—151° (из петр. эф.). Т. Г.

25601. Синтез перхлорфульвалена. Мак-Би, Робертс, Айдил (Synthesis of perchlorofulvalene. McBee E. T., Roberts C. W., Idol J. D., Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 18, 4942—4943 (англ.)

Перхлорфульвален (**I**) синтезирован по схеме: из гексахлорциклопентадиена отработкой Cu_2Cl_2 получен *бис*-(пентахлорпентадиенил) (**II**), т. пл. 121°, который при нагревании до 250° теряет молекулу Cl_2, образуя **I**, выход 85%, т. пл. 347°. Гидрирование **I** в спирте над хромитом Cu и восстановление **II** над Pt приводит к бициклопентилу, чем доказывается их структура. Отсутствие яркой окраски у **I** авторы объясняют нарушением копланарности молекулы за счет пространственной близости атомов Cl в положении 4—5 и 1—8. При энергичном воздействии Cl_2 **I** и **II** превращаются в перхлоро-3а,4,7,7а-тетрагидро-4,7-метаноинден, т. пл. 220—221°. **I** и **II** не вступают в диеновый синтез. Приведен УФ-спектр **I**. Л. В.

25602. Синтез болеутоляющих препаратов. II. Производные аминоциклогексана. (1). Такахаси, Хори (除痛剤の合成. 第2報. アミノチクロヘキサン誘導體について. その高橋 1. 西蔵, 堀幹夫), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1955, **74**, № 1, 52—55 (япон.; рез. англ.)

Реакцией 2-диметиламинометилциклогексанона с реактивами Гриньяра, приготовленными из CH_3J, C_2H_5Br, C_4H_9Br, $C_6H_5CH_2Cl$ и C_6H_5Br, получили соответствующие аминоспирты общей ф-лы 2-R-2-(OR′)C_6H_9-$CH_2N(CH_3)_2$-1 (A), где R′ = H (**I** — **V**). Перечислены R, выход в *г*, т. кип. в °C/*мм*: **I**, CH_3, 6, 95/10; **II**, C_2H_5, 11,—; **III**, C_4H_9, 10, 113/5; **IV**, $C_6H_5CH_2$, 14, 138/0,25; **V**, C_6H_5, 10, 133/0,25. Р-цией A(**I** — **V**) с хлорангидридами различных ароматич. к-т получили соответствующие эфиры общей ф-лы A(**VI** — **XXVII**). Перечислены R, R′, выход в *г*, т. пл. в °C: **VI**, CH_3, C_6H_5, 1,4, 201; **VII**, CH_3, $C_6H_5CH_2$, 1,5, 173,5—174; **VIII**, CH_3, $(C_6H_5)_2CH$, 1,2, 187,5—188; **IX**, CH_3, $C_6H_5CH = CH$, 1, 180; **X**, CH_3, *n*-$NO_2C_6H_4$, 1,8, 229 (разл.); **XI**, C_2H_5, C_6H_5, 1,2, 187,5; **XII**, C_2H_5, $C_6H_5CH_2$, 2,5, 173; **XIII**, C_2H_5, $(C_6H_5)_2CH$, 0,9, 189; **XIV**, C_2H_5, $C_6H_5CH = CH$, 1,3, 178; **XV**, C_2H_5, *n*-$NO_2C_6H_4$, 3,5, 211 (разл.); **XVI**, *н*-C_4H_9, C_6H_5, 2,8, 145; **XVII**, *н*-C_4H_9, $C_6H_5CH_2$, 1,3, 196; **XVIII**, *н*-C_4H_9, $(C_6H_5)_2CH$, 1,3, 187; **XIX**, *н*-C_4H_9, $C_6H_5CH = CH$, 1,5, 195; **XX**, *н*-C_4H_9, *n*-$NO_2C_6H_4$, 1,8, 179; **XXI**, $C_6H_5CH_2$, C_6H_5, 2, 189; **XXII**, $C_6H_5CH_2$, $C_6H_5CH_2$, 0,7, 186,5; **XXIII**, $C_6H_5CH_2$, $(C_6H_5)_2CH$, 1, 215,5; **XXIV**, $C_6H_5CH_2$, $C_6H_5CH{=}CH$, 1,2, 196; **XXV**, C_6H_5, $(C_6H_5)_2CH$, 1,8, 196,5; **XXVI**, C_6H_5, $C_6H_5CH{=}CH$, 1,5, 211,5; **XXVII**, C_6H_5, *n*-$NO_2C_6H_4$, 2,7, 205,5 (разл.). Восстановлением **X** и **XV** получили A(**XXVIII**), R = CH_3, R′ = *n*-$NH_2C_6H_4$, выход 0,8 *г*, т. пл. 144° и A(**XXIX**), R = C_2H_5 и R′ = *n*-$NH_2C_6H_4$, выход 3,1 *г*, т. пл. 110°. Найдено, что некоторые из полученных эфиров обладают болеутоляющим действием. Сообщение 1, см. РЖХим, 1955, 7446. Д. К.

25603. Синтез болеутоляющих препаратов. III. Производные аминоциклогексана. (2). Такахаси, Хори (除痛剤の合成. 第 3 報. アミノチクロヘキサン誘導體についてその 2. 高橋西蔵, 堀幹夫), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1954, **74**, № 4, 354—358 (япон.; рез. англ.)

Аналогично предыдущей работе синтезирован ряд производных 2-диметиламинометилциклогексанола общей ф-лы A, где R′ = H (**I**—**IV**) (см. сообщение II, пред. реф.). Перечислены R, выход в *г*, т. кип. в °C/*мм*: **I**, $CH_2{=}CHCH_2$, 10, 97/5; **II**, $CH_3CH_2CH_2$, 10, 92/2; **III**, $(CH_3)_2CH$, 11, 88/3; **IV**, циклогексил, 10, 125/3. Конденсацией A (**I**—**IV**) с хлорангидридами различных ароматич. к-т получили эфиры общей ф-лы A(**V**—**XXIII**). Перечислены R, R′, выход в *г*, т. пл. в °C: (с **V** по **VII** R = $CH_2{=}CHCH_2$) **V**, C_6H_5, 0,8, 140; **VI**, $(C_6H_5)_2CH$, 1,8, 165; **VII**, $C_6H_5CH{=}CH$, 1,5, 176; **VIII**, *n*-$NO_2C_6H_4$, 1,2, 190; (с **IX** по **XIII** R = $CH_3CH_2CH_2$) **IX**, C_6H_5, 2,5, 150; **X**, $C_6H_5CH_2$, 1,5, 176; **XI**, $(C_6H_5)_2CH$, 0,7, 171; **XII**, $C_6H_5CH{=}CH$, 1,2, 182,5; **XIII**, *n*-$NO_2C_6H_4$, 1,7, 188,5; (с **XIV** по **XVIII** R = *изо*-C_3H_7) **XIV**, C_6H_5, 3,6, 187,5; **XV**, $C_6H_5CH_2$, 1,5, 166; **XVI**, $(C_6H_5)_2CH$, 0,5, 145; **XVII**, $C_6H_5CH{=}CH$, 1,6, 170; **XVIII**, *n*-$NO_2C_6H_4$, 2,5, 212,5; (с **XIX** по **XXIII** R—циклогексил) **XIX**,

C_6H_5, 1,5, 187; **XX**, $C_6H_5CH_2$, 0,8, 145; **XXI**, $(C_6H_5)_2CH$, 1,4, 179; **XXII**, $C_6H_5CH{=}CH$, 1,8, 199; **XXIII** n-$NO_2C_6H_4$, 1,7, 185. Каталитич. восстановлением **XIII**, **XVIII** и **XXIII** над Pd/C получили их n-$NH_2C_6H_4$-производные, для которых соответственно перечислены выход в *г*, т. пл. в °С: 0,5, 129; 1, 107; 0,5, 126,5. Из полученных эфиров болеутоляющим средством обладают **XIV** и А, где $R{=}C_2H_5$, а $R' = C_6H_5$. Действием $ClCH_2COCl$ или $CH_3CHBrCOBr$ на А, где $R = C_2H_5$ или циклогексил, получили четыре соединения общей ф-лы 2-R-2-$OOCCH(X)(R')$-C_6H_9-$CH_2N(CH_3)_2 \cdot HX$-1, для которых приведены R′, R′, X, выход в *г*, т. пл. в °С: C_2H_5, H, Cl, 2,7, 184; C_2H_5, CH_3, Br, 7,5, 179; циклогексил, H, Cl, 2, 174; циклогексил, CH_3, Br, 2, —. Конденсация **III** с $NH(CH_3)_2$ или $NH(C_2H_5)_2$ привела к соединениям общей ф-лы 2-R-2-$OOCCH(R')N(R'')_2$-C_6H_9-CH_2-$N(CH_3)_2$-1. Перечислены R, R′, R″, выход в *г*, т. кип. в °С/*мм*: C_2H_5, H, CH_3, 1,2, 115/0,23; C_2H_5, CH_3, CH_3, 1, 127/0,35; C_2H_5, H, C_2H_5, 1, 138/0,35; циклогексил, H, CH_3, 1,2, 147/0,21; циклогексил, CH_3, CH_3, 1, 117/0,25. Д. К.

25604. Синтез болеутоляющих препаратов. IV. Производные аминоциклогексана. (3). Такахаси, Хори (除痛劑の合成.第4報.アミノチクロヘキサン誘導體について.その 3. 高橋酉蔵, 堀幹夫), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1955, **74**, № 11, 1141—1144 (япон.; рез. англ.)

Реакцией алкилмагнийбромидов с 2-диэтиламино-, 2-пиперидил- и 2-морфолинилметилциклогексаноном получили соответствующие аминоспирты общей ф-лы 2-R′-2-R″O-C_6H_9-CH_2R-1 (А), где R″=H. (**I—IV**). Перечислены R, R′, выход в *г*, т. кип. в °С/*мм*: **I**, $N(C_2H_5)_2$, C_2H_5, 10, 99—100/4; **II**, $N(C_2H_5)_2$, *изо*-C_3H_7, 5, 113/4; **III**, N-пиперидил, *изо*-C_3H_7, 5, 118/3; **IV**, N-морфолинил, C_2H_5, 5,2, 137/6. Взаимодействием **I—IV** с хлорангидридами различных ароматич. к-т получили ряд эфиров общей ф-лы А(**V—X**), для которых перечислены R, R′, R″, выход в *г*, т. пл. в °С: **V**, $N(C_2H_5)_2$, C_2H_5, C_6H_5CO, 1,5, 124; **VI**, $N(C_2H_5)_2$, C_2H_5, n-$NO_2C_6H_4CO$, 1,6, 158; **VII**, $N(C_2H_5)_2$, C_2H_5, $C_6H_5CH{=}CHCO$, 0,6, 159,5; **VIII**, $N(C_2H_5)_2$, *изо*-C_3H_7, C_6H_5CO, 0,4, 184; **IX**, N-пиперидил, *изо*-C_3H_7, C_6H_5CO, 0,5, 173; **X**, N-морфолинил, C_2H_5, C_6H_5CO, 1,8, 191. Р-цией CH_3COCl или *изо*-C_4H_9COCl, или $ClCOOC_2H_5$ с **I—IV** получили соответствующие эфиры общей ф-лы А(**XI—XV**), где $R = CH_3$. Перечислены R′, R″, выход в *г*, т. пл. в °С: **XI**, C_2H_5, CH_3COO, 1,1, 188; **XII**, C_2H_5, *изо*-C_4H_9COO, 0,5, 171; **XIII**, C_2H_5, C_2H_5OOCO, 1,5, 118; **XIV**, C_4H_9, C_2H_5OOCO, 1,56, 93; **XV**, $C_6H_5CH_2$, C_2H_5OOCO, 1,3, 172 (разл.). Восстановлением **VI** получили его производное, где $R'' = n$-$NH_2C_6H_4CO$, выход 0,3 *г*, т. пл. 115°. Р-цией между 1-алкил-1-n-аминобензоилокси-2-диметил-(или диэтил)-аминометил-циклогексанами и $ClCOOC_2H_5$ получили соответственные уретаны. Взаимодействием между 1-этил-2-диметиламинометилциклогексанолом-1 и хлорангидридом β-бромпропионовой к-ты был получен эфир общей ф-лы А(**XVI**), где $R = CH_3$, $R' = C_2H_5$ и $R'' = BrCH_2CH_2CO$, выход 1,2 *г*, т. пл. 143°. Конденсацией последнего с $(CH_3)_2NH$ получили производное **XVI**, где $R'' = (CH_3)_2NCH_2CH_2CO$, выход 1 *г*, т. кип. 78°/0,25 *мм*. Д. К.

25605. Синтез болеутоляющих препаратов. V. Производные аминоциклопентана. Такахаси, Хори, Като (除痛劑の合成. 第5報. アミノチクロペンタン誘導體について. 高橋酉蔵, 堀幹夫, 加藤旭), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1955, **75**, № 6, 714—715 (япон., рез. англ.)

Реакцией магнийгалоидалкилов (или арилов) с 2-диметиламинометилциклопентаноном синтезировали ряд аминоспиртов общей ф-лы 2-R-2-R′O-C_5H_7-$CH_2N(CH_3)_2$-1(А), где R′=H (**I—IX**). Перечислены R, выход в *г*, т. кип. в°С/*мм*: **I**, CH_3, 1,3, 65/6; **II**, C_2H_5, 1,9, 77/5; **III**, C_3H_7, 5, 88,6; **IV**, *изо*-C_3H_7, 1,3, 67/6,5; **V**, C_3H_5, 1, 81,5/8; **VI**, C_4H_9, 3,2, 107,5/6; **VII**, C_6H_5, 3,3, 131/0,4; **VIII**, $C_6H_5CH_2$, 6,3, 137/0,7; **IX**, циклогексил, 4,3, 121/0,1. Действием на **II**, **III** и **VII—IX** хлорангидридов бензойной, n-нитробензойной и коричной к-т получили соответствующие эфиры общей ф-лы А(**X—XVII**), для которых ниже перечислены R, R′, выход в *г*, т. пл. в °С: **X**, C_2H_5, C_6H_5CO, 2,6, 142; **XI**, C_3H_7, C_6H_5CO, 0,4, 155; **XII**, C_6H_5, C_6H_5CO, 1,3, 183; **XIII**, $C_6H_5CH_2$, C_6H_5CO, 0,6, 145,5; **XIV**, циклогексил, C_6H_5CO, 0,8, 183; **XV**, C_2H_5, n-$NO_2C_6H_4CO$, 3,3, 183; **XVI**, C_3H_7, n-$NO_2C_6H_4CO$, 3,7, 189,5; **XVII**, C_3H_7, $C_6H_5CH{=}CHCO$, 1,4, 156. Восстановлением **XV** получили аминосоединение ф-лы А, где $R = C_2H_5$, $R' = NH_2C_6H_4CO$, выход 0,8 *г*, т. пл. 86°, конденсация которого с $ClCOOC_2H_5$ дала производное общей ф-лы А, где $R = C_6H_5$, $R' = n$-$C_6H_4NHCOOC_2H_5$, выход 0,4 *г*, т. пл. 125,5°. Д. К.

25606. Синтез $\Delta^{9,10}$-α-окталона. Чжао Хуа-мин ($\Delta^{9:10}$-α-八氫萘酮的合成. 趙華明), 化學學報, Хуасюэ сюэбао, Acta chim. sinica, 1955, **21**, № 2, 99—102 (кит.; рез. англ.)

Конденсацией циклогексена и янтарного ангидрида в присутствии $AlCl_3$ получили γ-(Δ^1-циклогексенил)-γ-кетомасляную к-ту (**I**). Применение таких катализаторов как $SnCl_4$ и $FeCl_3$ не дало удовлетворительных результатов. При восстановлении **I** в γ-(Δ'-циклогексенил)-масляную к-ту (**II**) применяли как сам метод Вольфа — Кижнера, так и его модификацию Хуан Минлона (J. Amer. Chem. Soc., 1946, **68**, 2487). Взаимодействием **II** и $SOCl_2$ получили хлорангидрид **II**, циклизацией которого по методу Дарзана получили $\Delta^{9,10}$-α-окталон. Д. К.

25607. Циклооктатетраен и его производные. I. Синтез циклооктена и циклооктанона. Акиёси, Мацуда, Цунаваки (シクロオクタテトラエンならびにその誘導體に關する研究. 第1報. シクロオクタテンおよびシクロオクタノンの合成. 秋吉三郎, 松田昴, 綱脇重光), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 1954, **57**, № 6, 467—469 (япон.)

Циклооктатетраен (т. кип. 77—78°/100 *мм*) гидрировали H_2 в спирте при энергичном перемешивании свыше 5 час. в присутствии скелетного Ni-катализатора, получили циклооктен (**I**), выход 85—90%, т. кип. 76—81°/100 *мм*. Изучили получение циклооктенилциклооктана из **I** и выявили оптимальные условия этой р-ции: 15—20% H_2SO_4 в CH_3COOH, 50°, 2 часа. Циклооктанон получили из **I** через циклооктанол по методу Реппе (Liebigs Ann. Chem., 1948, **560**, 1).

Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 20, 14656 в Katsuya Inouye.

25608. Синтез 1-этил- и 5-этилазуленов. Сомасекар-Рао, Мутхана (Synthesis of 1-ethyl- and 5-ethylazulenes. Rao A. Somasekar, Muthana M. S.), J. Indian Inst. Sci., 1955, **37**, № 2, A79 — A83 (англ.)

Синтезированы 1-этил-(**I**) и 5-этилазулен (**II**), исходя из 1-этил-(**III**) и 5-этилиндана (**IV**). Последний получили восстановлением 5-ацетилиндана по Клемменсену, выход **IV** 35 *г*, т. кип. 114—116°/24 *мм*, n_D^{26} 1,5262, d_4^{26} 0,933. Конденсацией **III** и **IV** с $C_2H_5OOCCHN_2$ получили их эфиры: (**V**), выход 16,6 *г*, т. кип. 150—155°/4 *мм* и (**VI**), выход 22,1 *г*, т. кип. 145—150°/2 *мм*. Гидролизом **V** и **VI** получены соответствующие к-ты (**VII**), выход 8,2 *г*, т. кип. 170—175°/3 *мм*, и (**VIII**), выход 13,4 *г*, т. кип. 167—170°/3 *мм*. Декарбоксилирование и дегидрирование **VII** и **VIII** в присутствии 10%-ного Pd/C привело к **I** и **II** (выходы 220 и 300 *мг* соответственно), которые были охарактеризованы УФ-спектрами и как

комплексы с тринитробензолом (т. пл. 112—113,5° для I и 97—97,5° для II); пикрат I, т. пл. 92—94°. С. К.

25609. Азулены и родственные вещества. Часть VI. Δ^9-Октагидро-1-оксоазулен и Δ^9-октагидро-1-оксо-3-карбометоксиазулен. Дев (Azulenes and related substances. Part VI. Δ^9-Octahydro-1-oxoazulene and Δ^9-octahydro-1-oxo-3-carbomethoxyazulene. Dev Sukh), J. Indian Chem. Soc., 1955, **32**, № 5, 255—264 (англ.)

При конденсации суберона (I) с диметиловым эфиром янтарной к-ты (II) или диэтиловым эфиром янтарной к-ты (III) получили соответственно монометиловый (IV) или моноэтиловый эфиры 1-циклогептенилянтарной к-ты (V). Гидролиз V приводит к двум изомерным к-там: 1-циклогептенилянтарной (VI) и циклогептилиденянтарной (VII); VI и VII легко образуют одну и ту же циклогексаметиленпараконовую к-ту (VIII). Гидрирование VI (но не VII) дает циклогептилянтарную к-ту (IX), а озонолизом VII (но не VI) получен I. Найдено, что для циклизации в производные азулена лучшим средством является полифосфорная к-та (X). Так, из IV получен Δ^9-октагидро-1-оксо-3-карбометоксиазулен (XI), а при более жестких условиях в результате омыления и декарбоксилирования — Δ^9-октагидро-1-оксоазулен (XII). Смесь 0,2 моля I и 0,4 моля II прибавили к р-ру *трет*-C_4H_9ONa, оставили на 15 час. (28°), кипятили 2 часа, охлаждали, подкисляли до pH 2, р-ритель отгоняли в вакууме и остаток нейтрализовали NH_4OH, получили не кристаллизующийся IV, выход 49,3 *г*. Аналогично получили также не кристаллизующийся V, выход 50 *г*. Если реакционную массу сразу после смешения кипятить 45 мин., то образуется кристаллич. V, выход 24 *г*, т. пл. 70—71° (из петр. эф.). При гидролизе из 40 *г* жидкого V получены VI, выход 14 *г*, т. пл. 118—119° (из воды), и VII, выход 8 *г*, т. пл. 185—187° (разл.; из разб. CH_3COOH). Из кристаллич. V образуется только VI. 0,01 моля смеси VI и VII, 10 *мл* CH_3COOH и 50 *мл* конц. HCl кипятили 4 часа; по охлаждении выделили VIII, выход 1,2 *г*, т. пл. 187—189° (разл.; из разб. CH_3COOH). Гидрированием 400 *мг* VI (20°, 20 *мг* PtO_2, 25 *мл* CH_3COOH) получили IX, выход 300 *мг*, т. пл. 120—122° (из воды). Из 140 *г* P_2O_5 и 60 *мл* 85%-ной H_3PO_4 получили X, к которой прибавили IV, смесь нагревали (1 час, 100°), охлаждали и прибавили ~200 *г* льда, ~500 *мл* воды и 150 *г* $(NH_4)_2SO_4$, получили XI, выход 61,3%, т. кип. 136—137°/0,6 *мм*, 126°/0,15 *мм*, n_D^{22} 1,5150, n_D^{30} 1,5110; семикарбазон, т. пл. 231—232° (разл.; из пиридина-сп.): 2,4; динитрофенилгидразон, т. пл. 188—189° (из сп.). Если же к реакционной смеси после разбавления водой прибавить 100 *мл* CH_3COOH и нагревать ее 4 часа при 100°, то образуется XII, выход 56,6%, т. кип. 131°/12 *мм*, 104°/2,5 *мм*, n_D^{30} 1,5200; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 229—230°. При конденсации II с циклогексаноном синтезирован монометиловый эфир циклогексенилянтарной к-ты (XIII), выход 83,3%, т. кип. 153—155°/0,8 *мм*, n_D^{24} 1,4930. Аналогично описанному, из неочищ. XIII при действии X получены метиловый эфир 4,5,6,7-тетрагидро-3-оксоинданкарбоновой-1 к-ты, выход 57,4%, т. кип. 119—122°/0,25 *мм*, n_D^{21} 1,5060, и 4,5,6,7-тетрагидроинданон-1, выход 47—55%, т. кип. 141°/30 *мм*, n_D^{26} 1,5225. Также выделена, повидимому, циклогексилиденянтарная к-та, т. пл. 190—191° (разл.; из разб. CH_3COOH), которая превращена в циклопентаметиленпараконовую к-ту, выход 80%, т. пл. 186—187,5° (из разб. CH_3COOH). Часть V см. РЖХим, 1955, 13913. А. Б.

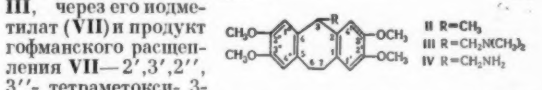
25610. Производные семичленных циклов. I. Синтез 1,2-бензо-5-метилтрополона. Сато, Миямото (七員環化合物の合成研究. 第 1 報. 1,2-ベンゾ-5-メチルトロポロンの合成. 佐藤菊正, 宮本統), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1954, **75**, № 2, 225—227 (япон.)

Реакцией Фриделя-Крафтса между C_6H_6 и ангидридом β-метилглутаровой к-ты получили $C_6H_5COCH(CH_3)CH_2COOH$ (I), выход 90%, т. пл. 78,5—79,5°; оксим, т. пл. 134°. Восстановили I с помощью Zn — Hg и конц. HCl, получили $C_6H_5CH_2CH(CH_3)CH_2COOH$ (II), выход 80%, т. кип. 180—182°/17 *мм*. Взаимодействием II и $SOCl_2$ получили хлорангидрид II (III), выход 90%, т. кип. 138—140°/12 *мм*; анилид, т. пл. 111—112°. В течение 1 часа при 0—3° добавляли р-р 50 *г* III в 100 *г* CS_2 к 40 *г* $AlCl_3$ в 300 *г* CS_2, через 1 час смесь выливали на лед, отгоняли CS_2 и после обычной обработки получили 1,2-бензо-5-метилциклогептен-1-он-3 (IV), выход 72%, т. кип. 152°/19 *мм*; фенилгидразон, т. пл. 102—103°; оксим, т. пл. 125°. К кипящему р-ру 15 *г* IV в 30 *мл* спирта добавляли в течение 4 час. 10,5 *г* SeO_2 в 80 *мл* спирта, продолжали нагревание еще 2 часа, смесь охлаждали, фильтровали, отгоняли р-ритель, добавляли 80 *мл* эфира, отфильтровывали непрореагировавшую SeO_2, эфир отгоняли и остаток разгоняли в вакууме, получили 1,2-бензо-5-метилциклогептен-1-дион-3,4 (V), выход 80%, т. кип. 175—178°/17 *мм*; монофенилгидразон, т. пл. 117°. Бромировали 3 *г* V в C_6H_6 при ~ 20°, получили 4 *г* желтого масла (VI), нагревая которое 10—15 мин. при 130° получили 1,2-бензо-5-метилтрополон (VII), т. пл. 129—130° (из сп.). Р-р VI в CH_3COOH кипятили 30 мин., получили VII.

Chem. Abstrs, 1955, 49, № 15, 10260. Nakanishi Koji.

25611. Синтез 2′,3′,2′′,3′′-тетраметокси-1,2,4,5-дибензциклогептадиенов-1,4 и близких к ним соединений. Баттерсби, Бинкс (The synthesis of 2′,3′,2′′,3′′-tetramethoxy-1,2,4,5-dibenzocyclohepta-1,4-dienes and related compounds. Battersby Alan R., Binks R.), J. Chem. Soc. 1955, Aug., 2896—2900 (англ.)

С целью изучения продуктов расщепления павина конденсацией 3, 4, 3′, 4′-тетраметоксидибензила (I) с альдегидами или ацеталями синтезированы производные 2′,3′,2′′,3′′-тетраметокси-1,2. 4,5-дибензциклогептадиена-1,4 (II—IV). 2′,3′,2′′,3′′-тетраметокси-1,2,4,5-дибензциклогептадиен-1,4-дион-3 (V) получен циклизацией 2-карбокси-4,5,3′, 4′-тетраметоксидибензила (VI), а также из III, через его иодметилат (VII) и продукт гофманского расщепления VII—2′,3′,2′′, 3′′- тетраметокси- 3-метилен-1,2,4,5-дибензциклогептадиен-1,4 (VIII).



Восстановлением 3,4,3′,4′-тетраметоксидезоксибензоина получен I, выход 62%, т. пл. 108—110°. К смеси 5 *г* I, 150 *мл* C_6H_6 и 4,4 *г* $AlCl_3$ за 1 час прибавлен р-р 2,6 *мл* CH_3COCl в 70 *мл* C_6H_6, смесь перемешивали (1 час), кипятили (2 часа), выливали на лед и разлагали HCl (к-той), получили 2,2′-диацетил-4,5,4′,5′-тетраметоксидибензил, выход 28%, т. пл. 173—175° (из сп.); из маточного р-ра после перегонки при 160—180° (т-ра бани)/0,01 *мм* и хроматографирования на Al_2O_3 выделен 2-ацетил-4,5,3′,4′-тетраметоксидибензил (IX), выход 13%, т. пл. 96—98° (из водн. сп.). 3,5 *мл* р-ра NaOCl, нагретого до 55°, приливали к р-ру 0,157 *г* IX в 10 *мл* диоксана, добавляли 10 *мл* воды, нагревали (1,5 часа, 60—70°) и после обычной обработки получили VI, выход 76%, т. пл. 161—164° (из сп.). К 0,108 *г* VI в 12 *мл* нитробензола прибавляли 1,2 *г-экв* PCl_5, через 1 час добавили 2 *г-экв* $AlCl_3$ и через 2 дня 5 *мл* 2 н. HCl; выделили V, выход 47%, т. пл. 128,5—129° и 142—143° (из сп.). Пропустили $(CH_3)_2NH$; в р-р 31 *г* 2,2-диметоксиэтилхлорида в 400 *мл*

CH_3OH смесь нагревали (12 час., 140°), получили 2,2-диметоксиэтил-N,N-диметиламин (X), выход 17%, т. кип. 80—81°/112 *мм*; иодметилат, т. пл. 126—127° (из ацетона). Р-р 0,192 *г* паральдегида в 3 *мл* лед. CH_3COOH добавляли за 30 мин. к р-ру 1,3 *г* **I** в 25 *мл* лед. CH_3COOH и 15 *мл* конц. H_2SO_4, через 2 часа смесь выливали на лед, получили **II**, выход 60%, т. пл. 126—128° (из сп.), возгоняется при 100—135° (т-ра бани)/0,05 *мм*. Р-р 0,5 *г* **IV** и 0,25 *г* **X** в 10 *мл* лед. CH_3COOH смешивали с 3 *мл* конц. H_2SO_4 и через 15 час. смесь выливали на лед, получили **III**, выход 62%, т. пл. 136—138° (из водн. CH_3OH). Аналогично, из **I** и 2,2-диметоксиэтиламина синтезирован **IV**, т. пл. 129—130° (из водн. сп.). Из **III** получен **VII**, выход 95%, т. пл. 280—282° (из CH_3OH). Р-р 0,46 *г* **VII** в 170 *мл* 50%-ного CH_3OH встряхивали 45 мин. с влажной Ag_2O, CH_3OH удаляли в вакууме, к остатку прибавляли 90 *г* KOH и кипятили 2,5 часа; получили **VIII**, выход 91%, т. пл. 184—187° (из сп.). Гидрированием в спирте с PtO_2 **VIII** превратили в **II**. Окислением **VIII** $KMnO_4$ в ацетоне получили **V**. Отмечено, что $NaBiO_3$ при 20° окисляет *о*-диметоксипроизводные; так, из *о*-диметоксибензола после окисления, гидрирования и гидролиза получена адипиновая к-та. А. Б.

25612. Реакция формамида. 2. Изучение реакции формамида со спиртами, кетоксимами и ароматическими нитрозосоединениями. Сэкия, Оиси (義酸アミドの反應. 第2報. アルコール, ケトオキシム及びニトロソ芳香族化合物との反應に就いて. 關屋實, 大石喜美子), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1953, **73** № 9, 1017—1020 (япон.; рез. англ.)

Формамид (I) реагирует при 170—180° (6—15 час.) со спиртами, образуя в зависимости от строения последних различные продукты: с β-фенилэтиловым спиртом — β-фенилэтилформиат, с бензиловым спиртом — бензилформиат и бензиламин, с α-фенилэтиловым спиртом — α-фенилэтилформиат, ди-α-фениловый эфир, т. кип. 152—153°/14 *мм*, и DL-α-фенилэтиламин (II), с бензгидролом — дибензгидриловый эфир, т. пл. 107—110° (из сп.) и N-формилбензгидриламин (III). При действии **I** на альдоксимы образуются нитрилы. На оксимы ацетофенона (IV), бензофенона (V), ацетона (VI) и циклогексанона (VII) **I** действует как восстановитель, в результате образуются соответствующие формиламины или свободные амины. При восстановлении посредством **I** нитрозобензола (VIII), *п*-нитрозофенетола (IX), *п*-нитрозодиметиланилина (X) образуются азоксибензолсоединения и соответствующие формиламины (в случаях **IX** и **X**); с нитрозосоединениями, легко переходящими в хиноидную форму (*п*-нитрозофенол, 1-нитрозонафтол-2, 1-нитрозонафтол-4) **I** реагирует очень бурно с образованием черного аморфного в-ва неизвестного строения. 15 *г* **IV** и 20 *г* **I** нагревают 2 часа при 150—160°, разгоняют, фракцию с т. кип. 134—138/3 *мм* обрабатывают HCl (к-той) (нагревание), промывают C_6H_6, подщелачивают, экстрагируют C_6H_6 4 *г* **II**, т. кип. 182—187°; пикрат, т. пл. 189°. Аналогично из 15 *г* **V** (170—180°, 6 час.) получают **III**, т. пл. 131—132° (из воды), **III** разлагают HCl (к-той) (нагревание), выделяют 9 *г* хлоргидрата (ХГ) бензгидриламина, т. пл. 265°. Из **VI** и **I** (180°, 8 час.) получают изопропиламин (выделен после обработки n-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ в виде n-$CH_3C_6H_4SO_2NH(C_3H_7)$, т. пл. 49—50°). Из 15 *г* **VII** получают 2 *г* циклогексиламина, т. кип. 132—134°; ХГ, т. пл. 204—205°. Нитрозосоединения восстанавливают аналогично **IV**. Из 5,3 *г* **VIII** и 6,7 *г* **I** (130°, 30 мин.; р-ция начинается при 90°) после разложения водой и экстракции C_6H_6 получают 3,6 *г* азоксибензола (XI), т. кип. 167—170°/6 *мм*, т. пл. 34—35°. При нагревании с H_2SO_4 **XI** превращается в 4-оксиазобензол, т. пл. 68°. Аналогично из 5 *г* **X** и 7 *г* **I** (140—150°, 5 мин.) получают 1,1 *г* 4,4′-бисдиметиламиноазоксибензола (XII). При 150—160° (3,5 часа) и затем 180° (10 час.) из **X** и **I** образуются N,N-диметилфенилендиамин (XIII) и аморфная черная масса. При кипячении 2 часа 5 *г* **X** и 6 *г* **I** в 25 *мл* бутанола получено 0,9 *г* **XII**, т. пл. 237—241° (из сп.), и 0,7 *г* **XIII**, т. кип. 125—128°/5 *мм*, т. пл. 41°; N-формильное производное (**XIII** и **I**, нагревание), т. пл. 107—108°. Из 3 *г* **IX** и 3,6 *г* **I** (130—140°, 30 мин.; 180°, 1 час) получено немного N-формилфенетедина, т. пл. 67,5°, разложение его 20%-ной HCl дало 0,2 *г* ХГ, т. пл. 220°, и 2,2 *г* 4,4′-диэтоксиазоксибензола, т. пл. 138° (из сп.) Р. Г.

25613. Новые производные трифенилэтилена. Бyу Хой, Руайе, Сыёнг (Nouveaux dérivés du triphényléthylène. Buu-Hoi N. P., Boyer R., Xuong N. D.), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 10, 1204—1207 (франц.)

С целью изучения эстрогенной активности некоторых производных триарилэтилена синтезированы соединения общей ф-лы n-$RC_6H_4(C_6H_5)C{=}C(R'')C_6H_4R'$-$n$, где $R'' = H$ (I); $R'' = Br$ (II), для **I** и **II** $R = (CH_3)_3C$, $R' = Cl$; $R' = R'' = H$ (III), $R' = Cl$, $R'' = H$ (IV), $R' = H$, $R'' = Br$ (V), $R' = Cl$, $R'' = Br$ (VI); для **III** — **VI** $R = (CH_3)_2N$; α-*п*-хлорфенил-α,β-ди-(*п*-*трет*-бутилфенил)-этилен (VII) и его α-бромпроизводное (VIII); а также (IX—XI). Прибавлением к

R′, CH_3, $(CH_3)_2CH$, $C{-}C_6H_4R$-n, $BrCC_6H_5$

IX R=H, R′=OCH_3
X R=H, R′=OH
XI R=CH_3, R′=OCH_3

n-$ClC_6H_4CH_2MgCl$ (из 3 *г* Mg и 10 *г* *п*-хлорбензилхлорида) 15 *г* *п*-*трет*-бутилбензофенона и последующим разложением комплекса разб. H_2SO_4 получают соответствующий спирт, который дегидратируют кипячением с безводн. HCOOH в **I**, выход 13 *г*, т. кип. 242°/13 *мм*, т. пл. 104° (из CH_3COOH). 3,47 *г* **I** в CH_3COOH бромируют на холоду 1,6 *г* Br_2 в 10 *мл* CH_3COOH, получают **II**, выход 3 *г*, т. пл. 143° (из CH_3COOH). К 30 *г* *трет*-бутилбензола и 35 *г* n-$(CH_3)_3CC_6H_4COCl$ в 150 *мл* CS_2 медленно добавляют при перемешивании и охлаждении льдом 40 *г* $AlCl_3$. Через 24 часа выливают на лед и получают 4,4′-ди-*трет*-бутилбензофенон, выход 30 *г*, т. кип. 246—247°/13 *мм*, т. пл. 113° (из CH_3OH), 13 *г* которого прибавляют к n-$ClC_6H_4CH_2MgCl$ (из 3 *г* Mg и 11 *г* *п*-хлорбензилхлорида), после обычной обработки смеси и дегидратации полученного карбинола с HCOOH получают **VII**, выход 12 *г*, т. кип. 294—295°/12 *мм*, т. пл. 133° (из CH_3COOH). Из 2,5 *г* **VIII** и 1 *г* Br_2 получают **VIII**, т. пл. 171°. При прибавлении к 85 *г* метилового эфира тимола (XII) и 80 *г* C_6H_5COCl в 650 *мл* CS_2 104 *г* $AlCl_3$ при 0° получают 105 *г* 3-изопропил-4-метокси-6-метилбензофенона (XIII) (идентифицирован деметилированием с $C_5H_5N \cdot HCl$ в 4-бензоилтимол, т. пл. 153°). Из 13 *г* **XIII** и 11 *г* бензилмагнийхлорида получают α,β-дифенил-β-(3-изопропил-4-метокси-6-метилфенил)-этилен, т. кип. 246—247°/15 *мм*, n^{22} 1,6279, 3 *г* которого обрабатывают 1,4 *г* Br_2 в CS_2 и получают **IX**, выход 1,5 *г*, т. пл. 124° (из CH_3COOH). 1 *г* **IX** кипятят с 10 *г* $C_5H_5N \cdot HCl$ 15 мин., по охлаждении выливают в воду и получают **X**, т. пл. 128°. На 9,5 *г* **XII** и 10 *г* n-$CH_3C_6H_4COCl$ в 100 *мл* CS_2 действуют 9 *г* $AlCl_3$ при 0°, выдерживают 24 часа при 15° и получают 14 *г* 6,4′-диметил-3-изопропил-4-метоксибензофенона (XIV), т. кип. 228—230°/14 *мм*, $n^{22,5°}$ 1,5792. **XIV** при деметилировании дает 6,4′-диметил-3-изопропил-4-оксибензофенон, т. пл. 176° (из толуола). Из **XIV** получают как обычно α-фенил-β-*п*-толил-β-(3-изопропил-4-метокси-6-метилфенил)-этилен, вязкое масло, а затем **XI**, т. пл. 123°

(из CH_3COOH). **III** получают из соответствующего спирта путем дегидратации кипячением 1 час с HCl (к-той), т. пл. 78° (из лигр.). **IV** имеет т. пл. 113° (из лигр. или CH_3OH), **VI**, т. пл. 156° (из CH_3OH). Гормональная активность перечисленных выше соединений, определенная биологически по методу Аллен—Дойзи на кастрированных мышах при подкожной инъекции р-ров в оливковом масле такова (дозы в *мг*): **II, III, VIII** 10; **IV**, 10—20; **V, VI**, 0,1—0,01. **XI** вызывает эструс продолжительностью более 30 дней. М. Ч.

25614. Взаимодействие фенилацетилена с низшими предельными одноосновными кислотами. Б о л ь ш у х и н А. И., Ж и т о р ч у к В. Л., Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 8, 1459—1462

При взаимодействии фенилацетилена (**I**) с уксусной (**II**), пропионовой (**III**) или масляной к-тами (**IV**) в присутствии Hg-соли соответствующей к-ты и $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$, кроме неисследованных высокомолекулярных в-в (основные продукты р-ций), получены соответственно 1-фенил-1-ацетоксиэтен (**V**), 1-фенил-1-пропионилоксиэтен (**VI**) и 1-фенил-1-бутироксиэтен (**VII**). Во всех случаях от 16 до 30% **I** превращается в ацетофенон (**VIII**). Положение ацилоксигрупп в **V—VII** доказано гидролизом этих в-в в р-ре уксуснокислого семикарбазида (**IX**) с образованием семикарбазона **VIII**. Легкость гидролиза падает от **V** к **VII**. К р-ру 2 *г* HgO в 35 *г* лед. CH_3COOH и 3,5 *г* $(CH_3CO)_2O$ добавляют 1,3 *мл* $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ (т. кип. 124—126,5°) и при охлаждении (1,3 часа) 51 *г* **I**. Перемешивают при ~ 20° 1,5 часа и эфиром извлекают **V**, **VIII**, выход (по семикарбазону) 10—11 *г*, и высокомолекулярную фракцию. Аналогично из 1,7 *г* HgO, 37 *г* **III**, 1 *мл* $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ и 51 *г* **I** получают **VI** и **VIII**, выход 12—13 *г*. Из 1,7 *г* HgO, 44,0 *г* **IV**, 1 *мл* $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ и 51 *г* **I** получают **VII** и **VIII**, выход 18 *г*. Последовательно указаны выход в % **V**, **VI** и **VII**, т. кип. в °С/*мм*, n_D^{20}, d_0^0, d_{20}^{20}, d_4^{20}: **V**, 35,7, 89,5—90/3, 1,5329, 1,0894, 1,0724, 1,0706; **VI** 13,6, 121—121,5/8, 1,5250, 1,0660, 1,0500, 1,0482; **VII**, 14,8, 131,5—132/9, 1,5180, 1,0434, 1,0275, 1,0258. К р-ру 3,2 *г* **IX** (из хлоргидрата и 3,2 *г* CH_3COOK) в 7—8 *мл* воды добавляют 15—17 *мл* спирта и фильтруют. Фильтрат смешивают с 1,00—1,05 *г* **V** и нагревают 2—3 часа до 50—90°. Выход семикарбазона **VIII** колич. Аналогично из **VI** и **VII** получают семикарбазон **VIII**, выход количественный. Н. В.

25615. О методе получения полиметилированных гомологов крезолов. Б ы у Х о й, Л е ж ё н, С и (Sur une méthode de préparation des homologues polyméthylés des crésols. B u u - H o i N. P., L e j e u n e G u y, S y M i c h e l), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 23, 2241—2243 (франц.)

Синтезирован ряд полиметилированных гомологов крезолов, исходя из метиловых эфиров крезолов, ксиленолов и их высших гомологов, формилированием эфиров диметилформамидом (**I**) в присутствии $POCl_3$, восстановлением полученных альдегидов гидразингидратом (**II**) с KOH и деметилированием образовавшихся фенольных эфиров хлоргидратом пиридина (**III**). Кипятили 6 час. 1 моль метилового эфира *о*-крезола с 1,2 моля **I** и 1,2 моля $POCl_3$, продукт р-ции обрабатывали водн. р-ром CH_3COONa и бензолом; выделен 4-метокси-3-метилбензальдегид (**IV**), выход 70%, т. кип. 250—251°; семикарбазон, т. пл. 208°. Нагреванием **IV** с **II** и KOH в диэтиленгликоле получен метиловый эфир 2,4-диметилфенола (**V**), выход >90%, т. кип. 250—252°. **V** получен так же с выходом 68% восстановлением 2-метокси-5-метилбензальдегида (продукта формилирования метилового эфира *n*-крезола). Кипячением 3 часа **V** с **III** (1 : 3) получен 2,4-диметилфенол. Аналогично формилированием метиловых эфиров *м*-крезола, 2,5-диметилфенола, 1,3,5-ксиленола, 3,4,5-триметилфенола, 2,4,5-триметилфенола и 2,3,4,5-тетраметилфенола получены соответственно: 4-метокси-2-метилбензальдегид (выход 72%, т. кип. 150°/24 *мм*), 4-метокси-2,5-диметилбензальдегид (80%, 172—172°/35 *мм*), 4-метокси-2,6-диметилбензальдегид (70%, 156—158°/16 *мм*, т. пл. 18—19°, семикарбазон, т. пл. 216°), 6-метокси-2,3,4-триметилбензальдегид [70%, 179—180°/25 *мм*, т. пл. 65° (из лигр.); семикарбазон, т. пл. 201° (из сп.)], 6-метокси-2, 3, 5-триметилбензальдегид [66%, т. кип. 168—170°/20 *мм*, т. пл. 74° (из лигр.)], и 6-метокси-2,3,4,5-тетраметилбензальдегид, [68%, 188—190°/28 *мм*, т. пл. 81° (из лигр.)]. Все альдегиды восстановлены аналогично вышеописанному методу в соответствующие метиловые эфиры: 3,4-диметилфенола (выход 90%), 2,4,5-триметилфенола (90%, т. кип. 211—212°, n_D^{26} 1,5234), 3,4,5-триметилфенола (т. пл. 109°), 2,3,4,5-тетраметилфенола, [137—138°/30 *мм*, т. пл. 40—41° (из петр. эф.)]. Деметилированием эфиров получены соответствующие фенолы: 2,4,5-триметилфенол, выход 90%, т. пл. 70°, изодуренол, т. пл. 81°, 3,4,5-триметилфенол, т. пл. 109°, 2,3,4,5-тетраметилфенол, т. пл. 82°, пентаметилфенол, т. пл. 123°. Л. П.

25616. К вопросу о борьбе с гельминтами в РНР. Сообщение I. Синтез гексилрезорцина. И о н е с к у, Г р о ш к о в с к и й, С е р п е р (Contribuţii la combaterea helmintiazelor in R. P. R. Nota I. Sinteza hexil-resorcinei. I o n e s c u C. H., G r o s z k o w s k i S., S e r p e r A.), Studii şi cercetări chim., 1955, **3**, № 1—2, 13—18 (рум.; рез. франц., русс.)

Приведен критич. обзор методов получения гексилрезорцина (**I**) — активного противоглистного средства. Разработан способ получения **I** лабораторным путем, конденсацией резорцина (**II**) с капроновой к-той (**III**) в присутствии $ZnCl_2$ и восстановлением капроилрезорцина (**IV**) по методу Клемменсена. **III** получена конденсацией C_4H_9Br с Na-солью диэтилмалонового эфира, омылением бутилмалонового эфира с последующим декарбоксилированием бутилмалоновой к-ты, выход 72,7%. **IV** получают взаимодействием 0,03 моля **II**, 0,03 моля **III** и 0,033 моля $ZnCl_2$ (130—140°, 1 час), выход 54,7%, т. кип. 205—208°/9 *мм*, 184—185°/3 *мм*, т. пл. 55—56°; оксим, т. пл. 189—191°. Неочищ. **IV** восстанавливают Zn/Hg и конц. HCl в спирт. р-ре, экстрагируют толуолом, выделяют **I**, выход 88,1%, т. кип. 198—205°/15—17 *мм*, 167—171°/3—4 *мм*, т. пл. 65—67°. Выход, считая на малоновый эфир, 37%. И. С.

25617. Бензил-2-хлорэтиловые эфиры. К у л ь к а, В а н - С т р е й к (Benzyl 2-chloroethyl ethers. K u l k a M a r s h a l l, V a n S t r y k F. G.), Canad. J. Chem., 1955, **33**, № 6, 1130—1136 (англ.)

В дополнение к ранее описанному методу синтеза бензил-2-хлорэтиловых эфиров $RCH_2OCH_2CH_2Cl$ (**Iа—е**) (Genzer и др., J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 3159) взаимодействием замещ. бензилхлоридов RCH_2Cl (**II**) с $NaOCH_2CH_2OH$ и последующим превращением образовавшихся бензил-2-оксиэтиловых эфиров $RCH_2OCH_2CH_2OH$ (**III**) в **I** (метод А), предложено получение **I** непосредственным воздействием **II** на $HOCH_2CH_2Cl$ (**IV**) при повышенной т-ре (метод Б); ограничение метода Б обусловлено легкой полимеризуемостью **II**, активированных наличием алкил- и алкоксизаместителей. Метод А проиллюстрирован на синтезе 2,5-дихлор-*n*-ксилилен-*бис*-2-оксиэтилового эфира (**IIIа**) с последующим превращением его в 2,5-дихлор-*n*-ксилилен-*бис*-2-хлорэтиловый эфир (**Iа**), метод Б — на синтезе *n*- и *о*-ксилилен-*бис*-2-хлорэтилового эфиров (**Iб, Iв**); проще синтезированы *n*, *n'*-и *о*, *n'*-ди-

хлорбензгидрил-2-хлорэтиловые эфиры (Iг, Iд); из соответствующих I получены также $RCH_2OCH_2CH_2CNO$ (V). Ряд III выделен в качестве промежуточных продуктов при синтезе I по методу А. 46 *г* II, $R = 3,4\text{-}(CH_3O)_2C_6H_3$, в 120 *мл* CH_3COOH нитруют 30 мин. при 8—10° 37 *г* HNO_3 (*d* 1,42), получают 50% II, $R = 2\text{-}(NO_2)\text{-}3,4\text{-}(CH_3O)_2C_6H_2$, т. пл. 87—88° (из CH_3OH), с NH_2CSNH_2 выделен хлористый S-2-нитро-4,5-диметоксибензилизотиуроний, выход 90%, т. пл. 215—216° (разл.). 16 *г* триоксиметилена и 25 *г* $ZnCl_2$ в 350 *мл* CH_3COOH насыщают сухим HCl, добавляют 100 *г* *о*-нитро-*н*-бутоксибензола и нагревают (75—80°, 72 часа), получают II, $R=3\text{-}NO_2\text{-}4\text{-}н\text{-}C_4H_9OC_6H_3$, выход 64%, т. кип. 140°/0,3 *мм*, 200°/12 *мм*, n_D^{20} 1,5450. Аналогично получают: II, $R=3\text{-}NO_2\text{-}4\text{-}BrCH_2CH_2OC_6H_3$, выход 54%, т. кип. 150—170°/0,3 *мм*, т. пл. 78—79° (из CH_3OH); II, $R = 3\text{-}NO_2\text{-}4\text{-}н\text{-}C_{12}H_{25}OC_6H_3$, выход 56%, т. пл. 55—56° (из CH_3OH и этилацетата); II, $R = 3\text{-}Cl\text{-}4\text{-}ClCH_2CH_2OC_6H_3$ (нагревание 20 час., кол-во $ZnCl_2$ уменьшено на 30%), выход 65%, т. кип. 165—175°/12 *мм*, т. пл. 34—35° (из CH_3OH). В смесь 50 *г* β-хлорэтилбензола, 100 *мл* $(CH_2)_2Cl_2$, 10 *г* параформа и 10 *г* $ZnCl_2$ при 40° 3 часа пропускают сухой HCl, на следующий день получают II, $R= n\text{-}ClCH_2CH_2C_6H_4$, выход 32 *г*, т. кип. 140°/12 *мм*, n_D^{20} 1,5550. К 475 *г* 20%-ного олеума добавляют за 1,5 часа при 5—10° 137 *г* *о*-нитротолуола и 100 *г* CH_3OCH_2Cl (VI), через 2 часа при той же т-ре получают II, $R=3\text{-}NO_2\text{-}4\text{-}CH_3C_6H_3$, выход 39 *г*, т. кип. 140—150°/12 *мм*, т. пл. 44—45° (из CH_3OH). К 500 *г* 20%-ного олеума при 0—5° добавляют за 1 час 74 *г* *n*-дихлорбензола в 150 *г* VI, смесь выдерживают 2 часа при 0—5°, оставляют на 12 час. при 8—10°, выделяют 14 *г* II, $R=2,5\text{-}Cl_2C_6H_3$, т. кип. 122—124°/15 *мм*, n_D^{20} 1,5750, и 13 *г* 2,5-дихлор-*n*-ксилилендихлорида (VII), т. кип. 165—180°/15 *мм*, т. пл. 98—99° (из сп.); хлористый S, S'-2,5-дихлор-*n*-ксилилен-*бис*-изотиуроний, т. пл. 289—292° (разл., из воды). К р-ру 2,5 *г* Na в 50 *мл* $(HOCH_2)_2$ и 25 *мл* ксилола добавляют 12 *г* VII в 25 *мл* ксилола, кипятят 2 часа, р-рители удаляют в вакууме, остаток обрабатывают водой и получают 12 *г* IIIа, т. пл. 120—121° (из CH_3OH). К 10 *г* IIIа в 10 *мл* $C_6H_5N(CH_3)_2$ и 25 *мл* $CHCl_3$ добавляют при 20—30° 6 *мл* $SOCl_2$ в 10 *мл* $CHCl_3$, кипятят 0,5 часа и выливают в разб. HCl и $CHCl_3$, извлекают Iа, выход 80%, т. пл. 70—71° (из CH_3OH и петр. эф.). 20 *г* *n*-ксилилендихлорида в 100 *мл* IV кипятят 24 часа и выделяют Iб, выход 85%, т. кип. 203—203°/12 *мм*, n_D^{20} 1,5260; аналогично получают Iв, выход 68%, т. кип. 190—195°/14 *мм*. Получены следующие I (перечисляются R, метод, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, n_D^{20}): C_6H_5, А, 77(Б,60), 115/13, 1,5200; $o\text{-}ClC_6H_4$, А, 49, 132—136/12, 1,5344; $n\text{-}ClC_6H_4$, А, 40, 138—142/12, 1,5348; $2,4\text{-}Cl_2C_6H_3$, Б, 40, 158—161/12, 1,5483; $2,5\text{-}Cl_2C_6H_3$, Б, 47, 155—160/12, 1,5362; $3,4\text{-}Cl_2C_6H_3$, А, 61(Б, 45), 155—160/12, 1,5498; Cl_5C_6, А, 81, т. пл. 71—72, —; $n\text{-}ClCH_2CH_2C_6H_4$, Б, 40, 170—175/12, —; $n\text{-}NO_2C_6H_4$, Б, 23, 190—195/12, —; $3\text{-}NO_2\text{—}4\text{-}CH_3OC_6H_3$ (Iе), Б, 80, 175—177/1, 1,5535; $3\text{-}NO_2\text{-}4\text{-}н\text{-}C_4H_9OC_6H_3$, Б, 78, 160—163/0,2, 1,5315; $3\text{-}NO_2\text{-}4\text{-}н\text{-}C_{12}H_{25}OC_6H_3$, Б, 82, 235—240/0,2, 1,5088; $3\text{-}Cl\text{-}6\text{-}ClCH_2CH_2OC_6H_3$, А, 85 (Б, 24), 205—207/12, 1,5452; $3\text{-}NO_2\text{-}4\text{-}CH_3C_6H_3$, Б, 44, 189—194/12, 1,5452; $3\text{-}Br\text{-}4\text{-}CH_3OC_6H_3$, А, 84, 186—188/12, 1,5622; α-нафтилметил-2-хлорэтиловый эфир, А, 85, 188/12, 1,5990. К горячему р-ру 10 *г* *n,n'*-дихлорбензгидрола в 40 *мл* IV добавляют 2 *мл* конц. H_2SO_4 в 10 *мл* воды, — нагревают при 80° 6 час., выливают в воду и C_6H_6 извлекают Iг, выход 15 *г*, т. кип. 167—170°/0,2 *мм*, n_D^{20} 1,5830; аналогично получают Iд, выход 90%, т. кип. 155—160°/0,2 *мм*, n_D^{20} 1,5835. 13 *г* Iе и 6 *г* KCNO в 150 *мл* спирта кипятят 40 час., фильтруют, спирт отгоняют, остаток растворяют в C_6H_6, промывают водой и выделяют 8 *г* V, $R = 3\text{-}NO_2\text{-}4\text{-}CH_3OC_6H_3$, т. кип. 165—170°/1 *мм*; аналогично получают V, $R = n\text{-}ClC_6H_4$, выход 65%, т. кип. 187—192°/12 *мм*, n_D^{20} 1,5358. Получены следующие III (перечисляются R, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, n_D^{20}): C_6H_5, 81, 95/0,25, 1,5209; $o\text{-}ClC_6H_4$, 84, 84/0,03, 1,5348; $n\text{-}ClC_6H_4$, 52, 151—154/12, 1,5330; $3,4\text{-}Cl_2C_6H_3$, 51, 176—179/12, 1,5502; Cl_5C_6 (нагревание 18 час.), 20, т. пл. 83—84°,—; $3\text{-}Cl\text{-}6\text{-}ClCH_2CH_2OC_6H_3$, 64, 148—150/0,1, 1,5500; $3\text{-}Br\text{-}4\text{-}CH_3OC_6H_3$, 83, 201/12, 1,5655, α-нафтилметил-2-оксиэтиловый эфир, 82, 198/12, 1,6045. С. Г.

25618. Восстановление кетонов до пинаконов на катоде из медной сетки, покрытой другими металлами. **Джуди, Салливан** (Pinacol reduction of ketones at plated copper gauze cathodes. Juday Richard E., Sullivan William J.), J. Organ. Chem., 1955, **20**, № 5, 617—622 (англ.)

Изучено электролитич. восстановление кетонов до пинаконов (II) с применением в качестве катода (К) Cu-сетки, покрытой другими металлами. При восстановлении *n*-оксипропиофенона (I) и *n*-метоксипропиофенона (II) лучшие результаты получены с К, покрытым Hg или Pb. Разделение полученных при восстановлении I α- и β-изомеров пинакона (III) основано на их различной растворимости в 20%-ном NaCl. Число отверстий сетки К не влияет на выход П, но влияет на к. п. д., который уменьшается с увеличением числа отверстий. В кислой среде плотность тока *i* колеблется от 0,003 до 0,03 и в щел. от 0,0009 до 0,24 *а*/*см*². При низкой *i* наблюдалось уменьшение выхода П, а при высокой *i* незначительное уменьшение к. п. д. В кислой среде изменение т-ры от 15 до 40° не отражается на выходе П и величине к. п. д. При 40—50° выход падает до 50%. В щел. среде изменение т-ры от 15 до 35° не отражается на процессе. Конц-ия электролита и pH среды существенны для к. п. д., выхода и соотношения изомеров П. Кислая среда состоит из CH_3OH, воды и различных кол-в к-ты. H_3PO_4 не эффективна в любых конц-иях. С H_2SO_4 к. п. д. понижается при конц-ии к-ты ниже 3 *г* на 100 *мл* католита. Увеличение конц-ии выше 7 *г* на 100 *мл* ведет к уменьшению выхода П, но не отражается на к. п. д. В щел. среде конц-ия не отражается на к. п. д., но выход П снижается от 60—70% при конц-ии NaOH 8—10%, до 50% при конц-ии 5% и до 10% при конц-ии 2,5%. Увеличение конц-ии выше 10% не дает преимуществ. Применение буферных католитов (CH_3COONa, CH_3COOH, вода и CH_3OH) понижает выход П и к. п. д. даже при применении К, покрытого Hg. Соотношения изомеров, полученных при применении К, покрытого Pb и Hg, одинаковы. pH среды влияет на соотношение изомеров: в кислой и щел. средах получено 60—70% α-изомера, в буферной — 45%. К 5—15 *г* I (т. пл. 148—150°) в 160—180 *мл* CH_3OH прибавляют 4—6 *мл* конц. H_2SO_4 в 60 *мл* воды и при охлаждении и периодическом размешивании пропускают электрич. ток (ЭТ), р-р нейтрализуют 28%-ным NH_4OH, фильтруют и удаляют CH_3OH в вакууме, остаток обрабатывают 10—20 *мл* теплой лед. CH_3COOH, вымораживают 12 час. и получают смесь изомеров, выход 35—40%. С К, покрытым Cd или Bi, выход ~25%, Tl — 20%, Sb и As — 0%. 10—15 *г* I растворяют в 180 *мл* воды, содержащей 16—20 *г* NaOH, и при размешивании и охлаждении пропускают ЭТ; р-р подкисляют CH_3COOH, нагревают до затвердения вязкого осадка и выделяют смесь изомеров. При Hg-катоде и Cu-сетке, покрытой Hg или Pb, выход смеси изомеров ~

70%. Смесь суспендируют в 14-кратном кол-ве воды, добавляют 10%-ный избыток р-ра NaOH, нагревают до растворения и высаливают NaCl. Из осадка, растворением в воде и подкислением CH_3COOH, выделяют α-изомер, а из фильтрата β-изомер. Из **I** получен α-изомер *п*-окси-**III**, т. пл. 220,5—222°; диацетат, т. пл. 205—208,5°; β-изомер *п*-окси-**III**, т. пл. 212—212,5°; диацетат, т. пл. 78—82°. Аналогичным восстановлением **II** получают смесь изомеров *п*-метокси-**III**, промывкой (*изо*-$C_3H_7O)_2$ (**IV**) выделяют α-изомер, т. пл. 192—194° (из ацетона-**IV**). Е. В.

25619. Восстановление некоторых метилфенилкетонов, соответствующих карбинолов и 2-метил-2-фенилдиоксаланов-1,3 натрием или калием и спиртами в жидком аммиаке. Пиндер, Смит (The reduction of some methyl phenyl ketones, the corresponding carbinols, and 2-methyl-2-phenyl-1 : 3-dioxolans with sodium or potassium and alcohols in liquid ammonia. Pinder A. R., Smith Herchel), J. Chem. Soc., 1954, Jan., 113—120 (англ.)

Показана невозможность получения 2-ацетилциклогексен-2-она восстановлением 2-метоксиацетофенона (I) K или Na в жидком NH_3 (**II**) или *трет*-C_4H_9OH (**III**) или CH_3OH с последующим гидролизом CH_3O-группы (Birch, Quart. Reviews, 1950, 4, 93). Восстановление **I** приводит к 6-этилциклогексен-2-ону (**IV**) и 2-этиланизолу (**V**). При восстановлении ацетофенона (**VI**) посредством K и **III** в **II** образуются этилбензол (**VII**) или 1-этилциклогексадиен-1,4 (**VIII**) в зависимости от кол-ва восстановителя. Восстановлению подвергается, повидимому, свободный кетон, а не его енолят, так как последний устойчив в условиях восстановления. Восстановление **I** или **VI** происходит в том случае, если его проводят непосредственно после смешения кетонов с C_4H_9OK. Если восстановление **VI** проводят через 3 часа после прибавления **VI** к C_4H_9OK в **II**, то **VI** остается неизмененным. Полученные результаты объясняются сравнительно меньшей скоростью енолизации по сравнению с гидрогенолизом енольной формы. Попытка восстановления соответствующих α-арилэтанолов $RC_6H_4CH(OH)CH_3$ (**IX**, R = H или 2-OCH_3) также не дала положительных результатов, так как произошло восстановление группы OH. Это объясняется тем, что в равновесии с алкоголятом **IX** находится свободный **IX**, который и гидрируется. Попытка защитить группу CO переводом в циклич. ацетали $RC_6H_4C(CH_3)OCH_2CH_2O$ (**X**) не дала желаемых результатов, ввиду полного гидрогенолиза ацеталей. Такой же результат получен при восстановлении 2-метил-2-фенилоксатиолана-1,3 (**XI**). К 8 *г* **VI** в 400 *мл* **II** и 50 *мл* эфира прибавляют $(CH_3)_3COK$ в 100 *мл* **III** (из 2,6 *г* K), 1 час прибавляют 16 *г* K, приливают 200 *мл* эфира, 100 *мл* воды, из органич. слоя выделяют (отгонка р-рителя в токе N_2) **VII**, выход 5,5 *г*, т. кип. 136—137°, n_D^{20} 1,487, и 1,0 *г* **VI**. К 10 *г* **VI** в 500 *мл* **II** добавляют $(CH_3)_3COK$ (из 3,17 *г* K) в 175 *мл* **III**, через 3 часа добавляют 20 *г* K, выделяют 5,5 *г* **VI**, в остатке сиропообразная масса. В сходных условиях (восстановление начинают через 4 часа) 7,5 *г* **I** дает после гидролиза и перегонки 1,5 *г* смеси **IV** и **V**, из неперегоняющегося остатка выделено в-во, т. пл. 189—190°. 7,5 *г* **I** в 400 *мл* **II**, 50 *мл* эфира и 75 *мл* CH_3OH восстанавливают 15 *г* Na, после гидролиза кипячением с 100 *мл* 10%-ной H_2SO_4 в атмосфере N_2 получают **IV**, выход 3,5 *г*, т. кип. 85—86°/14—15 *мм*, n_D^{18} 1,479, дает два 2,4-динитрофенилгидразона (ДНФГ), которые на основании УФ-спектров считают геометрич. изомерами: т. пл. 226° (из этилацетата); т. пл. 137—138° (из сп.); семикарбазон **IV**, т. пл. 175—176° (из водн. CH_3OH). 7,5 *г* **I** в смеси 600 *мл* **II** и р-ра $(CH_3)_3COK$ (из 2,0 *г* K) в 60 *мл* **III** восстанавливают 40 *мл* **III** и 20 *г* K, после гидролиза выделяют фракцию с т. кип. 84—90°/17,5 *мм*, выход 1,8 *г*, которая содержит **V** и **IV**. К 500 *мл* **II** добавляют р-р $(CH_3)_3COK$ (из 3,17 *г* K) в 75 *мл* **III** и 9,9 *г* **IX** (R = H) и затем восстанавливают 25,5 *г* K, выход **VIII** 7,3 *г*, т. кип. 139—141°/ /755 *мм*, n_D^{18} 1,770, ИК-спектр указывает на примесь **VII**; тетрабромид **VIII** (действием Br_2 в воде), т. пл. 146° (из CH_3OH). Сходным образом из **IX** (R=2-OCH_3) получают главным образом **V** и немного **IV**. К 7,3 *г* **X** (R = H) в 60 *мл* CH_3OH, 70 *мл* эфира и 400 *мл* **II** добавляют 7 *г* Na, получают **VII**; при оставлении реакционной массы на сутки образуются следы **VIII**. Сходным образом из 7 *г* **XI** получают **VII** с примесью **VIII**. Аналогично из 4,9 *г* **X** (R = 2-OCH_3) получают 2,7 *г* **V**; из **X** (R=3-OCH_3)—3-этил-2,5-дигидроанизол (**XII**), т. кип. 74—77°/14 *мм*, n_D^{20} 1,490, УФ- и ИК-спектры указывают на примеси 3-этиланизола и сопряженного диена; гидролиз **XII** дает 3-этилциклогексен-2-он, т. кип. 88—92°/14 *мм*, n_D^{17} 1,485; ДНФГ, т. пл. 163—164° (из сп.); из 6,7 *г* **X** (R=4-OCH_3) и 1,67 *г* Na — 1,6 *г* 4-этиланизола, из 9,4 *г* **X** (R=4-OCH_3) и 8,0 *г* Na — после гидролиза 4,5 *г* 4-этилциклогексен-2-она, т. кип. 88—93°/14,5 *мм*, ИК-спектры указывают на присутствие соединений, содержащих группировки C=O, C=C—C=O, C=C, C=C—C=C, C=C—C=C—C=O и, повидимому, C=C — C—C =O. **I** получен известным методом (Auwers, Liebigs Ann. Chem., 1915, **408**, 246), выход 75%, т. кип. 116°/11 *мм*, n_D^{16} 1,380; ДНФГ, т. пл. 185°. 5 *г* **I** восстанавливают нагреванием 45 мин. с 2,6 *г* $NaBH_4$ в CH_3OH и получают **IX** (R = 2-OCH_3), выход 4,6 *г*, т. кип. 124°/13 *мм*, n_D^{20} 1,539. От смеси 5—10 *г* **VI**, 1,07 моля этиленгликоля (**XIII**) и 10—20 *мг* *п*-CH_3-$C_6H_4SO_3H$ полностью отгоняют воду с 40 *мл* C_6H_6 (48 час.), разбавляют эфиром, промывают $NaHCO_3$, выход **X** (R = H) 95%, т. пл. 60—61° (из петр. эф.). Аналогично получают следующие **X** (приведены R, кол-во молей **XIII**, время в час., выход в %, т. кип. в °C/*мм* или т. пл. в °C) : 2-OCH_3, 1,06, 16, 90, 124—125/11; 3-OCH_3, 3,85, 24, 70, 47—48 (из петр. эф.); 4-OCH_3, 5,0, 48, 70, 35—36 (из петр. эф.). 8 *г* **VI**, 10,4 *г* 2-меркаптоэтанола, 10 *г* $ZnCl_2$ и 10 *г* Na_2SO_4 в 20 *мл* диоксана встряхивают 24 часа, выливают в 200 *мл* воды, извлекают эфиром **XI**, выход 7,1 *г*, т. кип. 132—133°/16 *мм*, n_D^{17} 1,610. А. Х.

25620. Отщепление $RCOO^-$-иона от сложных эфиров димезитилкарбинола. Фьюсон, Джексон, Фуллер, Брейжер (Carboxylate ion displacement in dimesitylmethyl esters. Fuson Reynold C., Jackson Harold L., Fuller Joseph A., Brasure Donald E.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 2, 499—500 (англ.)

Сложные эфиры димезитилкарбинола $[(CH_3)_3C_6H_2]_2$-CHOCOR′, где R = CH_3 (**Iа**), C_6H_5 (**Iб**), мезитил (**Iв**), а также димезитилхлорметан (**II**) реагируют с R″MgX в эфире (1 час кипячения) с образованием $[(CH_3)_3C_6H_2]_2CHR''$ (**III**) или $[(CH_3)_3C_6H_2]_2CH_2$ (**IV**) или смеси **III** и **IV**, которые выделяют после разложения льдом и HCl (к-той), промывания эфирного р-ра 10%-ным NaOH и перекристаллизации из спирта (перечисляются R″, выход в % **III** из **Iа**, **Iб**, **Iв** и **II**, т. пл. **III** в °C, выход в % **IV** для всех случаев): CH_3, 35, 56, 77, 55, 93—95, 0; бензил, 51, 22, 48, 68, 116—117, 0; аллил, 35, —, —, 41, 101—102, 0; C_2H_5, 20, 9, 16, 32, 85—86, до 14; *н*-C_3H_7, 49, —, —, 35, 110—112, 2; *н*-C_4H_9, 51, —, —, 68, 85—87, до 9; изобутил, 15, —, —, 8, 92—93, 2—6; циклогексил, 31, —, —, 46, 148—149, 1—4; изопропил, 0, 0, 0, 0, —, 21—42; *втор*-C_4H_9;

0, —, —, 0, —, 41—46; *трет*-C_4H_9, 0, —, —, 0, —, 13—71. III (R'' = CH_3) получен также гидрированием α, α-димезитилэтилена, III (R'' = *н*-C_4H_9) — из II и *н*-C_4H_9Li, III (R'' = *н*-C_3H_7)—из II и CH_2 = $CHCH_2MgBr$ с последующим гидрированием над скелетным Ni (3 часа, ~20°, 3 *ат*) и, кроме того, из II и *н*-C_3H_7MgBr. Ia получен кипячением 3 часа 16,5 *г* димезитилкарбинола с 100 *мл* лед. CH_3COOH и 250 *мл* C_6H_6, выход почти колич., т. пл. 95,5—97° (из сп.), а также из II и CH_3COOAg. Iб получен из II и C_6H_5COOAg в C_6H_6, выход 64%, т. пл. 151—152° (из CH_3OH). Аналогично синтезирован Iв, выход 69%, т. пл. 144—145° (из CH_3OH). Г. К.

25621. Действие амальгамы натрия на бензальмолочную (стирилгликолевую) кислоту. Хабиб-Лабиб, Кордье (Action de l'amalgame de sodium sur l'acide benzallactique (acide styrylglycolique). Habib Labib Georges, Cordier Paul), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 16, 1051—1053 (франц.)

Бензальпропионовая к-та (I) получена восстановлением Na/Hg бензальмолочной к-ты (II), т. пл. 137° (из сп.), причем часть II превращается в изомерную к-ту (III), т. пл. 113—114° (из бзл.), строение которой подтверждено образованием C_6H_5CHO при окислении $KMnO_4$ в щел. среде. Восстановление проводят в атмосфере CO_2 в разб. водн. р-ре $NaHCO_3$ 6—7-кратным избытком 3%-ной амальгамы Na, добавляемой постепенно в течение 2 дней; из подкисленного р-ра получают I, выход 55—60%, т. пл. 87° (из воды). Маточный р-р усредняют $(NH_4)_2SO_4$ и извлекают эфиром III, выход 35%. При действии очень большого избытка Na/Hg в течение 4 дней III превращается в I; при гидрировании III в водн. р-ре $NaHCO_3$ над скелетным Ni образуется бензилмолочная к-та, т. пл. 105°. Д. В.

25622. Реакции броммагниевой соли N, N-диметиламида β, β-дифенилпропионовой кислоты. Гилберт (Reactions of the bromomagnesium salt of N, N-dimethyl-β, β-diphenylpropionamide. Gilbert Gerald), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 16, 4413—4415 (англ.)

С целью получения еноло-эфира, аналогичного описанному ранее (см. Maxim N., Ioanid N., Bull. soc. chim. Romania, 1928, **10**, 116), конденсацией 0,023 моля C_6H_5MgBr с насыщ. эфир. р-ром 0,0133 моля N, N-диметиламида коричной к-ты (I) синтезирована броммагниевая соль (II) N, N-диметиламида β, β-дифенилпропионовой к-ты (III), превращенная р-цией с эфир. р-ром 0,02 моля C_6H_5COCl при 0° в нерастворимый в эфире N, N-диметиламид α-бензоил-β, β-дифенилпропионовой к-ты (IV), т. пл. 211,6—212,2° (из сп.), и растворимый в эфире N, N-диметиламид α, γ-дибензгидрилацетоуксусной к-ты (V), т. пл. 194,8—195,4°; в другом опыте, с большим избытком C_6H_5COCl, выход IV 61%; V не был получен. Строение II подтверждено гидролизом 8%-ной HCl до III с 95%-ным выходом, т. пл. 114—114,2° (из петр. эф.); строение IV доказано гидролизом 4 часа кипящим водно-спирт. NaOH до III, C_6H_5COOH и β, β-дифенилпропионовой к-ты (VI), т. пл. 155—156° (из петр. эф.); строение V доказано гидролизом спирт. KOH до III и VI и встречным синтезом из этилового эфира α-бензгидрилбензоилуксусной к-ты (VII), для чего в смесь 0,0029 моля VII с 0,03 моля $NH(CH_3)_2 \cdot HCl$ пропускают (30 мин., 190—205°) сильную струю $NH(CH_3)_2$, выход V 39%. Д. В.

25623. Перегруппировка кислого 2,4-ксилилового эфира малеиновой кислоты. Коккер, Хейс, Вильямсон (Rearrangment of 2,4-xylyl hydrogen maleate. Cocker Wesley, Hayes Donal H., Williamson W. R. N.), J. Chem Soc., 1955, March, 824—827 (англ.)

Перегруппировка кислого 2,4-ксилилового эфира малеиновой к-ты (I) при нагревании с $AlCl_3$ приводит к 4-окси-5,7-диметил-3-оксоинданкарбоновой-1 к-те (II), которая также получается из β-(2-окси-3,5-диметилбензоил)-акриловой к-ты (III). I с $AlCl_3$ в кипящем тетрахлорэтане (IV) перегруппировывается в 6,8-диметил-4-оксохроманкарбоновую-2 к-ту (V), строение которой подтверждается идентичностью спектра с II и получением метилового эфира V (VI) взаимодействием метилового эфира III (VII) с $(C_3H_7)_3N$ (VIII) в присутствии малонового эфира (IX). В отсутствие IX получен, повидимому, димер VII (X). Не удалось синтезировать 2,4-диметилфеноксиянтарную к-ту (для превращения ее в V) ни восстановлением 2,4-диметилфеноксифумаровой к-ты (XI), ни окислением α-2,4-диметилфенокси-γ-бутиролактона (XII), которое приводит к 2-(COOH)-4-CH_3-C_6H_3OCH (COOH)CH_2CH_2 OH (XIII). К 5 *г* 2,4-диметилфенола (XIV), 2,17 *г* Na_2CO_3 в 40 *мл* воды прибавляют 4,02 *г* малеинового ангидрида (XV), р-р подкисляют, извлекают C_6H_6, из которого I экстрагируют р-ром NaOH, выход 3,2 *г*, т. пл. 81,5—83° (из петр. эф.). 22 *г* бромянтарного ангидрида нагревают с 12 *г* XIV (145°, 4 часа), охлаждают до 0°, экстрагируют Na_2CO_3 кислый 2,4-ксилиловый эфир фумаровой к-ты (XVI), выход 1,5 *г*, т. пл. 97—98° (из бзл.). XVI с $AlCl_3$ дает фумаровую к-ту. 2 *г* I и 6 *г* $AlCl_3$ нагревают (40 мин. при 140—150°), выливают на лед с HCl (к-той), выход II 0,2 *г*, т. пл. 170—171° (из бзл.); семикарбазон, т. пл. 294° (разл., из водн. CH_3COOH); метиловый эфир, т. пл. 63—64° (из водн. CH_3OH); карбанилат, $C_{25}H_{22}O_4N_2$, т. пл. 252—254° (разл.). Восстановление II по Клемменсену дает 4-окси-5,7-диметилинданкарбоновую-1 к-ту, т. пл. 180—181° (из бзл). 3 *г* I в 40 *мл* IV кипятят 30 мин. с 22,8 *г* $AlCl_3$, добавляют 40 *мл* IV, кипятят 40 мин., выливают на лед и HCl (к-ту), экстрагируют эфиром; с паром отгоняют XIV, с масла в перегонной колбе сливают водн. р-р, из которого охлаждением выделяют 1,5 *г* V, т. пл. 170° (из разб. сп.); масло извлекают р-ром Na_2CO_3, подкислением осаждают 1,1 *г* II; III получена по описанному методу (РЖХим, 1956, 6760) взаимодействием XIV с XV в присутствии $AlCl_3$, полученный комплекс разлагают, р-ритель удаляют с паром, выход ~43%, т. пл. 134—136°, красные иглы, повидимому, *транс*-форма; VII, т. пл. 97—98°. При встряхивании продукта разложения комплекса несколько минут получают *цис*-форму III, выход 73%, т. пл. 149—153° (из разб. CH_3OH), желтые иглы. Прибавление HBr в CH_3COOH к обеим формам III приводит к α-бром-β-(2-окси-3,5-диметилбензоил)-пропионовой к-те (XVII), т. пл. 147—148° (разл., из бзл.). 2,3 *г* VII, 8 *г* IX и 0,4 *мл* VIII в 50 *мл* абс. спирта оставляют стоять при 0°, при охлаждении до — 10° выпадает 1,2 *г* VI, т. пл. 98—100° (из сп.). При взаимодействии 1,1 *г* VII в 12 *мл* спирта с 0,2 *мл* VIII получают 0,4 *г* X, т. пл. 143—144° (из сп.). Диэтиловый эфир XI (XVIII) получен по описанному методу (см. ссылку выше), т. кип. 180°/8 *мм*; XI, т. пл. 216° (из разб. CH_3OH); амид XI, т. пл. 226° (из сп.). При восстановлении XVIII с Pt (из PtO_2) получают жидкость, т. кип. 220°/43 *мм*, гидролиз которой приводит к 2,4-диметилциклогексилоксиянтарной к-те, т. пл. 156—157°. XII получен по известному методу (РЖХим, 1956, 9757) из α-бром-γ-бутиролактона и Na-соли XIV, выход 64%, т. кип. 224—226°/6 *мм*, т. пл. 62—63° (из петр. эф.). 6,1 *г* XII нагревают 0,5 часа с 1,88 *г* KOH в 50 *мл* воды, охлаждают до 5°, добавляют 1,06 *г* Na_2CO_3, прибавляют 9,48 *г* $KMnO_4$ в 180 *мл* воды (20 мин., < 10°), перемешивают 3 часа, оставляют на 2 дня, получают 1,05 *г* XIII, т. пл. 135—136° (из бзл.-сп.); соответствующий бутиролактон (XIX), т. пл. 170° (из водн. сп.). Приведены УФ-спектры I—III, VI, VII, X, XIII, XVI, XVII и XIX. Б. Б.

25624. Окисление дифенилцианометилнатрия эфирами азотной кислоты. Эммонс, Фриман (The oxidation of sodium diphenylcyanomethide with nitrate esters. Emmons William D., Freeman Jeremiah P.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 16, 4416—4418 (англ.)

При р-ции Na-производного (**I**) дифенилацетонитрила (**II**) с азотнокислым эфиром циангидрина ацетона (**III**) неожиданно получен динитрил тетрафенилянтарной к-ты (**IV**), образующийся также при р-ции **I** с дифенилнитроацетонитрилом (**V**). Окисление **I** в **IV** осуществляется также $C_2H_5ONO_2$. Образование при р-ции **III** с Na-производным (**VIa**) три-(*n*-нитрофенил)-метана (**VIб**), окрашенным в синий цвет, три-(*n*-нитрофенил)-метила (**VII**), окрашенного в яркозеленый цвет, позволяет предполагать свободнорадикальный механизм этих р-ций. К р-ру **II** (из 0,1 моля **I** и 0,11 моля NaH в токе N_2) в 150 *мл* тетрагидрофурана (**VIII**) приливают р-р 0,15 моля **III** в 75 *мл* **VIII**, размешивают 4 часа при 20°, выливают в воду и получают **IV**, выход 61%, т. пл. 205—207° (из CH_3COOH); аналогично из 0,01 моля **I** (из 0,11 моля NaH и 0,01 моля **II**) в 20 *мл* **VIII** и 0,01 моля **V** в 10 *мл* **VIII** (размешивание 1 час) или из **I** (0,1 моля **II**, 0,11 моля NaH) и 0,15 моля $C_2H_5ONO_2$ получают **IV**, выход 95 и 80% соответственно. К р-ру **VIa** (из 0,01 моля **VIб** и 0,01 моля Na в 25 *мл* абс. спирта в токе N_2) добавляют 0,01 моля **III** и размешивают при 20°, причем р-р окрашивается в зеленый цвет, и выделяется **VII**. Д. В.

25625. Синтез замещенных дифениловых эфиров. Горбачева И. Н., Цветков Е. Н., Варнакова Л. П., Лосев К. М., Преображенский Н. А., Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 12, 2290—2294

В поисках путей синтеза *бис*-бензилтетрагидроизохинолиновых алкалоидов синтезированы различные замещ. дифениловые эфиры (**I, а—е**) конденсацией метилового эфира 3-оксибензилового спирта (**II**) с соответствующими производными 4-бромфенилуксусной к-ты (**IIIа — е**). Получены также 2′-нитро-4′-формил-4-метоксидифениловый эфир (**IV**) и 3-метоксиметил-2′-нитро-4′-карбометоксидифениловый эфир (**V**). 60 *мл* $(CH_3)_2SO_4$ и 60 *мл* 10 н. NaOH прибавляют одновременно при перемешивании (1 час, 40°) к 50 *г* 3-нитробензилового спирта, смесь перемешивают (1,5—2 часа, 40°) и экстрагируют C_6H_6 метиловый эфир 3-нитробензилового спирта (**VI**), выход 80%, т. кип. 128—130°/ /5 *мм*, и побочный продукт — 4,4′-динитродибензиловый эфир, т. пл. 100—102° (из сп.).

а R=NO_2, R′=R″=H; **б** R=R″=NO_2, R′=H; **в** R=NO_2, R′=C_2H_5, R″=H; **г** R=R″=NO_2, R′=C_2H_5; **д** R=R″=H, R′=CH_3; **е** R=R″=H, R′=C_2H.

К смеси 41,75 *г* **VI**, 180 *мл* CH_3OH и 250 *мл* конц. HCl прибавляют постепенно при 25—30° ~125 *г* Zn-пыли, фильтрат нейтрализуют NaOH и экстрагируют эфиром метиловый эфир 3-аминобензилового спирта (**VII**), выход 80%, т. кип. 115—118°/1—2 *мм*, n_D^{20} 1,5635, d_4^{20} 1,067. **VII** получен также гидрированием **VI** над скелетным Ni (65 *ат*, 20—25°), выход 86,5%. 15 *г* **VII** в 100 *мл* 30%-ной H_2SO_4 диазотируют 35 *мл* 20%-ного р-ра $NaNO_2$ при —5+3°, избыток HNO_2 разлагают мочевиной; р-р соли диазония прибавляют при перемешивании к 200 *мл* 30%-ной H_2SO_4 (~100°), получают **II**, выход 60%, т. кип. 119—120°/4 *мм*, n_D^{20} 1,5400, d_4^{20} 1,108. Р-р 13 *г* **IIIа** в 130 *мл* HNO_3 (*d* 1,503) нагревают 1 час, охлаждают и выливают на лед, выпадает **IIIб**, выход 65%, т. пл. 162—163° (из сп.). Этерификацией **IIIа** и **IIIб** получены соответственно **IIIв**, выход 75%, т. кип. 156—159°/1—2 *мм*, т. пл. 33—35°, и **IIIг**, выход ~100%, т. пл. 75—76° (из сп.). К 0,28 *г* KOH в 1,8 *мл* воды прибавляют 1,15 *г* 3-нитро-4-бромбензальдегида и 0,62 *г* монометилового эфира гидрохинона, смесь нагревают (3 часа, 118—120°), экстрагируют $CHCl_3$, экстракт промывают 3%-ным NaOH, получают **IV**, выход 53%, т. пл. 62—63° (из абс. сп.); семикарбазон, т. пл. 201—202° (из CH_3OH). 0,23 *г* Na растворяют в смеси 1,38 *г* **II** и 15 *мл* абс. C_6H_6, прибавляют 3,33 *г* **III г**, нагревают 6 час., получают **Iг**, выход 90%, т. пл. 97—98° (из сп.). Аналогично из **II** и метилового эфира 3-нитро-4-бромбензойной к-ты (12 час., промывка 3%-ным NaOH, хроматографирование на Al_2O_3) получен **V**, выход 77,3%. 21 *г* **II** прибавляют к 8,5 *г* KOH в 25 *мл* абс. CH_3OH, последний отгоняют, фенолят тщательно сушат (прибавление и последующая отгонка абс. C_6H_6; выдержка в вакууме, 150°, 2 часа), прибавляют 1 *г* порошка Cu и 69 *г* **IIIд**, смесь нагревают в токе N_2 (140—145°, 3,5 часа), разбавляют 2%-ным NaOH и экстрагируют эфиром, получают **Iд**, выход 35%, т. кип. 180—182°/1—2 *мм*, n_D^{20} 1,1471, d_4^{20} 1,5539. Аналогично из **II** и **IIIе** получены **Iе**, т. кип. 184—186°/1—2 *мм*, n_D^{20} 1,5465, d_4^{20} 1,1307, и из **II** и **IIIв—Iв**, выход 92% (очистка хроматографированием на Al_2O_3). Е. Ц.

25626. Биологически активные производные β-резорциловой кислоты. Бyy Хой, Сыёнг, Лави (Dérivés de l'acide β-résorcylique a intérêt biologique. Buu-Hoï Ng. Ph., Xuong N. D., Lavit D.m-lle), Recueil trav. chim., 1955, **74**, № 6, 729—736 (франц.)

Описан синтез и свойства производных β-резорциловой к-ты (2,4-диоксибензойной к-ты) (**I** — к-та), представляющих фармакологич. интерес: гидразидов, гидразонов, 1-ацил-4-арилтиосемикарбазидов и соли с хинином. 4-метоксипроизводное **I** (**Iа**) получено метилированием 100 *г* **I** с помощью 104 *г* CH_3J в присутствии CH_3ONa (из 52 *г* Na и 450 *мл* CH_3OH), выход 75 *г*, т. пл. 157—158° (сублимация > 140°); аналогично из 50 *г* **I**, 39 *г* C_2H_5Br (26 *г* Na) получено 4-этоксипроизводное **I** (**Iб**), выход 42 *г*, т. пл. 150—152°, и из 50 *г* **I**, 54 *г* *изо*-$C_5H_{11}Br$ и C_2H_5ONa (из 26 *г* Na) получено 4-изоамилоксипроизводное **I** (**Iв**), выход 25 *г*, т. пл. 153° (из бзл.). Метиловый эфир **Iа** получен при кипячении 4 часа р-ра 20 *г* **Iа** в 25 *мл* CH_3OH и 5 *мл* конц. H_2SO_4 с последующим разбавлением водой, экстракцией C_6H_6 и перегонкой, выход 16 *г*, т. кип. 148—150°/ /15 *мм*; аналогично получены этиловый эфир **Iа**, т. кип. 148—155°/16 *мм*, n_D^{20} 1,5460, этиловый эфир **Iб**, т. кип. 158—165°/15 *мм*, этиловый эфир **Iв**, т. кип. 180—190°/14 *мм* и метиловый эфир **I**, т. пл. 118° (из бзл.); 2-окси-4-изоамилоксибензоилгидразин получен нагреванием 12 час. р-ра 5 *г* этилового эфира **Iв** и 1,2 *г* гидразингидрата (95%) в 10 *мл* спирта, выход колич., т. пл. 148° (из сп.); аналогично получен 2,4-диоксибензоилгидразин из метилового эфира **I**, выход 85%, т. пл. 252° (из сп.+ бзл., т. разл.> 248°); 1-(2′-окси-4′-изоамилоксибензоил)-4-(4′-фторфенил)-тиосемикарбазид получен реакцией *n*-фторфенилтиоизоцианата с 4-изоамилоксисалицилоилгидразином в спирте при 70°, т. пл. 189° (из сп.). К охлажд. льдом р-ру 15 *г* метилового эфира **I** в 250 *мл* CH_3COOH добавляют по каплям р-р 14,3 *г* Br_2 в CH_3COOH, после 30 мин. стояния смесь выливают в воду, выделяют метиловый эфир 2,4-диокси-5-бромбензойной к-ты, выход 18 *г*, т. пл. 140° (из бзл.). Омылением полученного эфира выделяют соответствующую к-ту, т. пл. 212° (из разб. сп.). К охлажд. льдом смеси 24,5 *г* этилового эфира 4-этоксисалициловой к-ты, 20 *г* CH_3COONa и 200 *мл* CH_3COOH добавляют по каплям р-р 19 *г* Br_2 в 50 *мл* CH_3COOH, после 15 мин.

стояния смесь выливают в воду и экстрагируют C_6H_6 8 г этилового эфира 2-окси-4-этокси-5-бромбензойной к-ты, т. пл. 87° (из петр. эфира), к-та, т. пл. 201°. 2,4-диоксибензойнокислый хинин (II) ($C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_7H_6O_4 + 2H_2O$) получен двумя способами: а) растворяют 3,8 г хинина (в виде тригидрата) в миним. кол-ве спирта и добавляют р-р 1,6 г I, выход II 98%, т. пл. 222° (разл., из разб. сп.); б) смешивают водн. р-р 19,5 г сульфата хинина с р-ром 4 г I в 100 мл воды, содержащей 2,5 г $NaHCO_3$; выделен II, ф-ла которого подтверждена термобалансом (приведены кривые термолиза). Получены следующие 2-OH-4-OR-5-$XC_6H_2CONHNH_2$ (приведены R, X, т. пл. в °C и т. пл. гидразона салицилового альдегида в °C): CH_3, H, 171 (выход 90%), 247; C_2H_5, H, 192 (выход 79%), 244; H, Br, 247, ~335 (разл.>310°); C_2H_5, Br, 170, 271; *изо*-C_5H_{11}, H, 148, 254; H, H,—, 288, т. пл. 297° (гидразон *n*-HOC_6H_4CHO). Получены следующие 2-OH-4-OR-5-$XC_6H_2CONHNHC(=S)NHC_6H_4X'$-*n* (перечисляются X, R, X', т. пл. в °C): H, *изо*-C_5H_{11}, OC_2H_5, 183; H, CH_3, F, 203; H, CH_3, OCH_3, 209; H, CH_3, OC_2H_5, 204; H, C_2H_5, F, 196; H, C_2H_5, Cl, 206; H, C_2H_5, OC_2H_5, 199; H, H, F, 222; H, H, OCH_3, 236, Br, H, F, 208, Br, H, OCH_3, 231; Br, C_2H_5, H, 228, и 2-OH-4-$OCH_3C_6H_3CONHNH$ C(S)-$NHC_{10}H_7$-α, т. пл. 213° (из бзл.). А. К.

25627. 4-оксиизофталевая кислота — терапевтически активный побочный продукт реакции Кольбе—Шмитта. Хант, Джонс, Линдси (4-Hydroxy*iso*phthalic acid, a therapeutically active by-product of the Kolbe-Schmitt reaction. Hunt S. E., Jones J. Idris, Lindsey A. S.), Chemistry and Industry, 1955, № 15, 417—418 (англ.)

4-оксиизофталевую к-ту (I, R = R' = H), обладающую анальгетич. и антипиретич. активностью (см. РЖХимБх 1955, 17854) выделяют (извлечение $CHCl_3$ или CCl_4) с выходом 83% из остатка после возгонки салициловой к-ты (II), полученной при карбоксилировании фенолята натрия, затем переводят в I (R = R' = CH_3), т. пл. 97,5° (после сублимации), и гидролизуют до I (R = R' = H), т. пл. 314—315°, либо очищают через бариевую соль. Получены следующие эфиры I (приведены R, R', т. пл. в °C и т. кип. в °C/мм): CH_3, H, 196—197, —; C_2H_5, H, 195—196, —; C_2H_5, C_2H_5 54—55,—; *н*-C_3H_7, H, 171,—; *н*-C_3H_7, *н*-C_3H_7, 23,5, 142,5/0,15 мм; *н*-C_4H_9, *н*-C_4H_9, от —3° до —1°, 159/0,1; *н*-C_5H_{11}, *н*-C_5H_{11}, —, 188—192/0,1; H, C_6H_5, 235°, —. При ацетилировании I действием $(CH_3CO)_2O$ получают 4-ацетоксипроизводные I (приведены R, R', т. пл. в °C): CH_3, CH_3, 95; C_2H_5, C_2H_5, —5, т. кип. 205°/0,9 мм; H, H, 190 (разл.). Аммонолиз I (R, R'-алкил) приводит к полуэфирам-полуамидам (NH_2 в положении 1) и к моноамиду к-ты (NH_2 в положении 1), т. пл. 275° (разл.). При действии Br_2 в воде на I (R = R' = H) образуется трибромфенол. С Br_2 в воде или с Cl_2 в лед. CH_3COOH I (R = R' = CH_3) дает 5-бром, т. пл. 146—147°, или 5-хлор-, т. пл. 139—140°, производное I (R = R' = CH_3) (III, IV). Гидролиз III и IV приводит к 5-бром- и 5-хлор-4-оксиизофталевым к-там, т. пл. 298° (разл.) и 292—293° (разл.), соответственно; при взаимодействии III с водн. KOH и порошком Cu и последующем подкислении образуется 4,5-дигидроизофталевая к-та (V), т. пл. 296°; диметиловый эфир (V), т. пл. 140—141°; монометиловый (вероятно, 1-карбметокси) эфир V, т. пл. 218—219°. Нитрование I (R = R' = H) нитрующей смесью приводит к пикриновой к-те. При действии HNO_3 в избытке H_2SO_4 на I (R = R' = CH_3) образуется диметиловый эфир 4-окси-5-нитроизофталевой к-ты (VI), т. пл. 105,5°, к-та, т. пл. 237—238°. Восстановлением VI с водн. $Na_2S_2O_4$ получают диметиловый эфир 4-окси-5-аминоизофталевой к-ты (VII), т. пл. 170°, к-та, т. пл. 297°. При диазотировании VII и последующем частичном гидролизе образуется 4,5-диазооксид-3-карбметоксибензойная к-та, т. пл. 154° (разл.). При метилировании I (R = R' = H) $(CH_3)_2SO_4$ получают 4-метоксиизофталевую к-ту (VIII), т. пл. 275,5°, диметиловый эфир VIII (IX), т. пл. 95°. Нитрование IX в лед. CH_3COOH приводит к диметиловому эфиру 4-метокси-5-нитроизофталевой к-ты (X), т. пл. 95°; к-та, т. пл. 225—226°. Восстановление X на Pt дает диметиловый эфир 4-метокси-5-аминоизофталевой к-ты (XI), т. пл. 63—64°, к-та, т. пл. 237° (разл.). Диазотирование XI и последующее нагревание образовавшейся соли диазония с $CuSO_4$ дает диметиловый эфир 5-хлор-4-метоксиизофталевой к-ты, т. пл. 77—78°. При взаимодействии дихлорангидридов I (R = R' = H) и VIII с NH_3 получают диамиды I (R = R' = H), т. пл. 255° (разл.), и VIII, т. пл. 240—241°. Гидрогенолиз IX со сплавом Ni-Al в водн. NaOH приводит с хорошим выходом к изофталевой к-те. А. Х.

25628. Исследования в области аммонолиза некоторых ароматических альдегидов. Метайе, Дат Сыёнг (Étude sur l'amminolyse de quelques aldéhydes aromatiques. Métayer Maurice, Dat-Xuong Ng.), Bull. Soc. chim. France, 1954, № 5, 615—621 (франц.)

Изучено действие NH_3 и H_2 под давлением над скелетным Ni на альдегиды. Из ароматич. альдегидов получены амины с большей или меньшей примесью спиртов; алкил-, алкоксигруппы и хлор в орто- или пара-положениях благоприятствуют образованию первичных аминов. Из незамещ. ароматич. полициклич. альдегидов в большинстве случаев получены соответствующие спирты и не обнаружено даже следов первичных аминов, из 2-метоксинафтальдегида получен 2-метокси-1-аминометилнафталин с выходом 61%. По методике, описанной в предыдущей работе (Mastagli P, и др., Bull. Soc. chim. France, 1950, 1045), получены (указаны исходный продукт, т-ра в °C/давление H_2 в *ат*, длительность р-ции в час., продукты р-ции, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, и т. пл. в °C): из 2-метоксибензальдегида, 35/80, 1,5, 2-метоксибензиламин, 64, 116—117/21, — (ацетильное производное (АЦ), т. пл. 96°); из 2-хлорбензальдегида, 60/30, 2, 2-хлорбензиловый спирт, 9, 100—105/28, 72, и 2-хлорбензиламин, 36, 100—105/15, — (АЦ, т. пл. 75°); из 2-хлорбензальдегида, 80/140, 1, 2-хлорбензиловый спирт, 28 —, 72, и 2-хлорбензиламин, 12, 108—110/18, — (АЦ, т. пл. 79°); из 4-метоксибензальдегида, 60/100, 1, 4-метоксибензиловый спирт, 12, 150/13, 26, *бис*-(*n*-метоксифенил)-диметиловый эфир, 25, 215/13, 39, и 4-метоксибензиламин, 16, 135—136/13,— (АЦ, т. пл. 97—98°); из 4-изопропилбензальдегида, 60/90, 1, 4-изопропилбензиловый спирт, 35, 130/15, 28, и 4-изопропилбензиламин, 40, 120/15,— (АЦ, т. пл. 65°); из 4-диметиламинобензальдегида, 60/50, 2,4-диметиламинобензиламин, 87, 158—159/21,— (хлоргидрат (ХГ), т. пл. 222°; пикрат, т. пл. 206°); из 2, 4-дихлорбензальдегида, 60/30, 2, *бис*-(2, 4-дихлорфенил)-диметиламин, 37,—, 80, из 2,4-дихлорбензальдегида, 80/140, 1, 2,4-дихлорбензиловый спирт, 30, 150/25, 56—57, и 2,4-дихлорбензиламин, 8, 135/15,— (ХГ, т. пл. 275°); из 4-бутоксибензальдегида, 60/130, 1,5, 4-бутоксибензиламин, 70,—, — (ХГ, т. пл. 285° (из сп.+ эф.); АЦ, т. пл. 94,5° (из сп.)), *бис*-(*n*-бутоксифенил)-диметиламин, 3,5—, —(ХГ, т. пл. 262°), и 4-бутоксибензиловый сп., 2,—,—(фенилуретан (ФУ), т. пл. 64°); из 3,4-дихлорбензальдегида, 60/30, 1,5, 3,4-дихлорбензиламин, 64, 139—140°/17,— (ХГ, т. пл. 244°; АЦ, т. пл. 97°); из 3,4-метилендиоксибензальдегида, 60/100, 1, 3,4-метилендиоксибензиламин, 66, 135—140/15,—(ХГ, т. пл. 265°; АЦ, т. пл. 105°); из 4-хлорбензальдегида, 60/80, 1,5, 4-хлорбензиловый спирт, 24, 135—137/22, 71, и 4-хлорбензиламин, 20, 115—1/15, — (АЦ, т. пл.

106°), из 3-метоксибензальдегида, 60/80, 1,5, 3-метоксибензиламин, 45, 128/15, — (пикрат, т. пл. 185° (из сп.)), и 3-метоксибензиловый спирт, 5, 148/25, — (ФУ, т. пл. 105°); из 1-нафтальдегида, 60—70/80, 3,1-оксиметилнафталин, 67, 160—163,/12,—; из 2-метокси-1-нафтальдегида, 60/130, 2, 2-метокси-1-аминометилнафталин, 61, 186—187/11, 69, и 2-метокси-1-оксиметилнафталин, 8,—, 100; из 9-антральдегида, 70—80/120, 2, 9-оксиметилантрацен, 28,—, 163, и 9-оксиметил-9,10-дигидроантрацен, 40,—, 131,5; из 3-пиренальдегида, 60/80, 1,5, 3-оксиметилпирен, 70,— 124. П. К.

25629. Перегруппировка N-хлорацетанилида. Айад, Гарвуд, Хиккинботтом (The rearrangement of N-chloroacetanilide. Ayad K. N., Garwood R. F., Hickinbottom W. J.), Chemistry and Industry, 1955, № 36, 1122 (англ.)

Перегруппировка N-хлорацетанилида (**I**) в 2- и 4-хлорацетанилиды происходит при добавлении малых кол-в $(C_6H_5COO)_2$ к р-ру **I** в кипящем CCl_4 в отсутствие света. Подтверждено, что перегруппировка протекает при облучении в отсутствие добавок промоторов (Hodges, J. Chem. Soc., 1933, 240). Эта перегруппировка является результатом межмолекулярного гомолитич. хлорирования, так как катализируемая перекисями перегруппировка **I** в CCl_4, содержащем 2-ацетамидонафталин, ведет к образованию 2-ацетамидо-1-хлорнафталина, 4-хлорацетанилида и ацетанилида. Замена **I** 2,4,6-трихлор-N-ацетанилидом (**II**) позволяет изучить хлорирующее действие **II** при отсутствии самохлорирования. При взаимодействии **II** с мезитиленом и аценафтеном в CH_3COOH происходит хлорирование ядра, а в CCl_4 в присутствии $(C_6H_5COO)_2$ хлорируется боковая цепь, что указывает на то, что галоген в **I** вступает в р-цию как атом Cl или как положительный ион. Е. Р.

25630. Спазмолитики. I. Основные амиды бензиловой кислоты. Крапко, Терк, Прайбил (Antispasmodics. I. Basic amides of benzilic acid. Krapcho John, Turk Chester F., Pribyl Edwarho J.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 13, 3632—3634 (англ.)

В поисках средств, обладающих спазмолитич. действием, получен ряд N-замещ. амидов бензиловой к-ты типа $(C_6H_5)_2C(OH)\,CONR\,(CH_2)_nNR'_2$ (**I**), а взаимодействием **I** в ацетоновом р-ре с HCl, галоидоалкилами или диалкилсульфатами — их четвертичные соли (**II**). **I** получены действием α-хлордифенилацетилхлорида (**III**) на соответствующие диамины (**IV**), с последующим гидролизом промежуточных α-хлорамидов. Установлено, что наибольшей активностью обладают **II**, где $R=CH_3$ и $n=2$; при $R = H$ активность уменьшается в 5 раз, при $R = C_2H_5$, C_3H_7, *изо*-C_3H_7, C_3H_5, $C_6H_5CH_2$, а также при $n = 3$ активность уменьшается. Изменения R′ на активности соединений сказываются незначительно. Почти все **IV** получены по известным методам (Damiens, Ann. chim., 1951, **6**, 835, Kermack, Wight, J. Chem. Soc., 1935, 1421), в частности обработкой хлоргидратов 2-диизопропиламиноэтилхлорида и 2-(1-пирролидил)-этилхлорида избытком CH_3NH_2 получены соответственно N′N-диизопропил-N′-метилэтилендиамин, выход 71%, т. кип. 84—85°/26 *мм*, и 2-(1-пирролидил)-этилметиламин, выход 59%, т. кип. 9 —95°/50 *мм*. К р-ру 3,0 моля аллиламина в 450 *мл* абс. спирта порциями добавляют 1,0 моль хлоргидрата (ХГ) 2-диэтиламиноэтилхлорида (**V**), обрабатывают 120 *г* K_2CO_3, перемешивают 1 час при ~20°, кипятят 2 часа, охлаждают, разбавляют р-ром 200 *г* NaOH в 800 *мл* воды и извлекают эфиром; N-аллил-NN′-диэтилэтилендиамин, выход 56%, т. кип. 85—87°/25 *мм*; пикрат, т. пл. 129—130° (из абс. сп.), и N″-аллил-N,N,N′,N′,-тетраэтилдиэтилентриамин, выход 20%, т. кип. 125—127°/7 *мм*. К 4,0 моля 98—100%-ной HCOOH постепенно добавляют 1,5 моля 3-диметиламинопропиламина (**VI**), кипятят 16 час., избыток HCOOH отгоняют в вакууме, остаток охлаждают, обрабатывают р-ром 60 *г* NaOH в 120 *мл* воды, извлекают эфиром, содержащим немного $CHCl_3$, и получают N, N-диметил-N′-формил-1,3-пропандиамин (**VII**), выход 27%, т. кип. 118—119°/6 *мм*; **VII** получен также при обработке р-ра **VI** в $CHCl_3$ хлоралем (Blick, Chi-Jung Lu, J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 3933), выход 79%. Р-р 0,38 моля **VII** восстанавливают 0,66 моля $LiAlH_4$ в эфире, прибавляют 40 *мл* воды, 8 *г* NaOH в 120 *мл* воды, перемешивают 2 часа, из фильтрата выделяют N,N,N′-триметил-1,3-пропандиамин, выход 65%, т. кип. 140—142°. К р-ру 1,7 моля **III** (King, Holmes, J. Chem. Soc., 1947, 164) в смеси с 1,2 *л* гексана и 800 *мл* C_6H_6 при 20—30° за 30 мин. добавляют 1,66 моля N,N-диэтил-N′-метилэтилендиамина в 200 *мл* C_6H_6, перемешивают 1 час при ~20°, кипятят 1 час, охлаждают, обрабатывают 700 *мл* воды, органич. слой извлекают 150 *мл* конц. HCl в 800 *мл* воды, водн. р-р нагревают 30 мин. при 70—80°, охлаждают и обрабатывают р-ром 240 *г* NaOH в 400 *мл* воды, извлекают 1,6 *л* эфира **I**, $R = CH_3$, $R' = N(C_2H_5)$, $n = 2$ (**Ia**), выход 91%. Р-р 1,9 моля **Ia** в 2 *л* CH_3CN охлаждают, обрабатывают 5,9 моля CH_3Cl (газом), оставляют на 4 дня при ~20° и получают хлорметилат **Ia** (**IIa**), выход 89%. **IIa** получен также нагреванием 7 час. в автоклаве смеси **Ia** и CH_3Cl в CH_3OH. Аналогичным образом получены следующие **II** (указывается R, *n*, NR_2, т. пл. в °C активность по атропину, активность которого принята за 100): H, 2, $N(C_2H_5)_2$, ХГ, 176—179° (из C_4H_9OH), 3,2; бромметилат (БМ), 188—189° (из сп.), 4,5; CH_3, 2, $N(CH_3)_2$, основание, т. пл. 96—97° (из гексана), ХГ 252—253° (разл.; из воды), 3; БМ, 200—201° (разл.; из абс. сп.) 45; бромэтилат, 134—136° (разл.; из абс. сп.) 53; **Ia**, ХГ, 157—158° (из абс. сп.), 17; **IIa**, 191—192° (разл.; из *изо*-C_3H_7OH), 50; БМ, 186—187° (из *изо*-C_3H_7OH) 59; метосульфат, 85—86° (разл.; из *изо*-C_3H_7OH), 30; иодметилат, 207° (разл.; из CH_3OH), 30; бром-*п*-нитробензилат, 195—196° (разл.; из абс. сп.) 3; CH_3, 2, $N[CH(CH_3)_2]_2$, ХГ, 230—231° (разл.; из абс. сп.), 21; БМ, 164—165° (разл.; из абс. бутилового сп.), 13; CH_3, 2, N-пирролидил, ХГ, 229—230° (разл.; из абс. сп.) 4,7; БМ, 165—166° (из CH_3CN), 71; CH_3, 2, N-пиперидил, ХГ, 212—214° (из абс. сп.), 2,4; БМ, 202—204° (из абс. сп.), 0,8; CH_3, 3, $N(CH_3)_2$, ХГ, 202—203° (разл.; из абс. сп.), 1, БМ, 238—239° (из абс. сп.) 1,1; бромэтилат, 210—212° (из абс. сп.), 6; CH_3, 3, $N(C_2H_5)_2$, ХГ, 144—146° (из *изо*-C_3H_7OH), 6; БМ, 192—193° (из абс. сп.), 3,3; C_2H_5, 2, $N(C_2H_5)_2$, ХГ, 158—159° (из *изо*-C_3H_7OH) 10; БМ, 186—187° (из *изо*-C_3H_7OH), 9,6; *н*-C_3H_7, 2, $N(C_2H_5)_2$, ХГ, 187—188° (из *изо*-C_3H_7OH), 0,2; БМ, 193—194° (из *изо*-C_3H_7OH), 0,2; *изо*-C_3H_7, 2, $N(C_2H_5)_2$, ХГ, 174—176° (из абс. сп.), 0,4; БМ, 192—193° (из *изо*-C_3H_7OH), 3; $CH_2CH{=}CH_2$, 2, $N(C_2H_5)_2$, ХГ, 198—200° (из абс. сп.), 9,5; БМ, 168—170° (из *изо*-C_3H_7OH), 7,4; $CH_2C_6H_5$, 2, $N(C_2H_5)_2$, ХГ, 214—215° (из абс. сп.), 0,2; БМ, 190—192° (из *изо*-C_3H_7OH), 0,1; C_6H_5, 2, $N(CH_3)_2$, ХГ, 230—231° (разл.; из абс. сп.), 0,1; БМ, 218—220° (разл.; из абс. сп.), 0,1. В. В.

25631. Синтез и реакции α-диалкиламинобензилбутиловых эфиров. Взаимодействие с реактивами Гриньяра с образованием третичных аминов. Стюарт, Хаусер (Synthesis and reactions of α-dialkylaminobenzyl butyl ethers. Interactions with Grignard reagents to form tertiary amines. Stewart Theodore A., Hauser Charles R.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 5, 1098—1103 (англ.)

Исследованы р-ции получения эфиров типа $R'C_6H_4CH(NR_2)OC_4H_9$ (**I**) из ароматич. альдегидов (**II**), алифатич. вторичных аминов (**III**) и бутанола-1 (**IV**) тремя мето-

дами: А) 0,2 моля II смешивали с 0,22—0,24 моля III, 0,2 моля K_2CO_3 и 1 молем IV, перемешивали 24 часа при 80—100°, охлаждали, фильтровали и разгоняли; Б) с применением 25%-ного води. K_2CO_3 при мол. соотношении II : III : IV, равном 0,2 : 0,24—0,26 : 1; смесь оставляли на 24 часа; В) с применением $HgCl_2$, как катализатора, соотношение II : III : IV равно 0,2 : 0,22 : 1,0 при 0,0074 моля $HgCl_2$ и 100 *г* $CaSO_4$, как водоотнимающего средства; смесь перемешивали 24—48 час. при ~20°, добавляли несколько *мг* фенолфталеина и р-ра CH_3ONa в CH_3OH до щел. р-ции, после отделения твердой фазы выделяли эфир разгонкой. Синтезированы эфиры типа I (перечисляются R′, NR_2, метод, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, n_D^{25}): H, $N(CH_3)_2$, A, 56, 109—110/1; 1,4869; H, $N(CH_3)_2$, Б, 50, 108—109/1,—; H, $N(C_2H_5)_2$, A, 38, 122—123/1, 1,4829; H, $N(C_2H_5)_2$, B, 47, 118—124/1,—; H, пиперидил, A, 67, 153—154/1, 1,5069; H, пиперидил, B, 80, 148—149/1,—; H, морфолил, A, 44, 154—155/0,5, 1,5108; Cl, $N(CH_3)_2$, Б, 25, 123—125/1, 1,5015; Cl, пиперидил, A, 55, 169—172, 1,5320; OCH_3, пиперидил, A, 61, 174—177/1, 1,5228. Предложена схема получения I: $R'C_6H_4CHO + R_2NH \rightleftarrows R'C_6H_4CH(OH)(NR_2) \xrightarrow{C_4H_9OH;\ катализатор}$ I. Образование I может проходить через стадию 1,1-диамина, так как при кипячении $C_6H_5CH(NC_5H_{10})_2$ (V) с IV был получен $C_6H_5CH(NC_5H_{10})OC_4H_9$ (VI), который не получается из дибутилацеталя и соответствующего амина. Обратное превращение I в диамин и спирт протекает значительно легче. 0,2 моля C_6H_5CHO нагревали с 0,247 моля пиперидина и 150 *мл* C_6H_6 до полного удаления воды в виде азеотропа; избыток реагентов удаляли и получали V, выход 37,2 *г*, т. пл. 80,5—81° (из петр. эф.). Смесь из 0,05 моля V, 0,05 моля C_6H_5CHO, 0,3 моля IV и 0,05 моля K_2CO_3 нагревали 24 часа и оставляли на 24 час. при ~20°. После разгонки получили 14 *г* VI, т. кип. 140—155°/1,5 *мм*. I энергично реагируют с R′MgX (VII), образуя третичные амины $C_6H_5CH(NR_2)R'$ (VIII) и C_4H_9OMgX. К VII (из 4,8 *г* Mg и R′X в 200 *мл* эфира) прибавляли 0,1 моля I (R′ = H) в эфире, через 12—24 часа после разложения HCl (к-той) или NH_4Cl выделяли VIII. Получены VIII (перечисляются NR_2, R′, выход в %, т. кип. в °С/ *мм* (или т. пл. в °С), n_D^{25}): $N(CH_3)_2$, CH_3, 56, 80—81/10, 1,5000; $N(CH_3)_2$, $(CH_3)_2CH$, 61, 80,5/1, 1,4996; $N(CH_3)_2$, C_6H_5, 88—92, 71,—; $N(CH_3)_2$, $C_6H_5CH_2$, 80—96, 142/1, 1,5568; $N(CH_3)_2$, $(C_6H_5)_2CH$, 50, 126,5—127,5,—; $N(C_2H_5)$, $C_6H_5CH_2$, 92, 148/1, 1,5460; пиперидил, C_6H_5, 99, 74,5—75,—; пиперидил, $C_6H_5CH_2$, 88, 186—187/1, 1,5662; морфолил, CH_3, 92,—,—; морфолил, C_6H_5, 65, 75—75,5,—; I легко гидролизуются 10%-ной HCl с образованием альдегида. При восстановлении I (R = CH_3, R′ = H), *трет*-C_4H_9MgCl в эфире получили бензилдиметиламин (IX), выход 80%, т. кип. 76—78°/20 *мм*, n_D^{25} 1,4986; пикрат, т. пл. 96—97° (из сп.). Гидрированием 8 час. 0,1 моля I (R = CH_3, R′ = H) в 300 *мл* абс. спирта с Pt (из PtO_2) получили 10,2 *г* IX. В. Э.

25632. О взаимодействии некоторых аминоспиртов (β-оксиалкиламинов) с органическими кислотами. Петров К. Д., Тальковский Г. Б., Ж. прикл. химии, 1955, 28, № 11, 1205—1210

Продолжено исследование взаимодействия β-оксиалкиламинов с органич. к-тами. Описанным ранее способом (см. Петров К. Д., Тальковский Г. Б., Ж. прикл. химии, 1952, 25, 1225) синтезированы диацетат (I) (разделенный на стереоизомеры а и б) и дибутират (II) *бис*-β-оксипропиланилина (III), а также фталат (IV) и себацинат (V) диэтилэтаноламина (VI). Ацилированием этаноламина (VII), моноэтаноланилина (VIII) и β-оксипропиланилина (IX) получены β-бутироксиэтилбутирамид (X), β-бутироксиэтилбутиранилид (XI), β-ацетоксиэтилацетанилид (XII), β-бутироксипропилбутиранилид (XIII) и β-ацетоксипропилацетанилид (XIV). К 1,4 *кг* анилина постепенно приливают при 100—120° 1,9 *кг* окиси пропилена, нагревают 12 час. при 100—140° и перегонкой выделяют III, выход 84%, т. кип. 189—191°/8 *мм*, n_D^{20} 1,5522, d_{20}^{20} 1,0835. 1,5 моля III, 3,3 моля масляной к-ты (XV) и 100 *мл* толуола нагревают 10 час. при 100—160°, отгоняя воду и возвращая толуол, отгоняют при pH 5 р-ритель и XV, приливают 150 *мл* толуола, нейтрализуют 2 н. NaOH, перегоняют и получают II, выход 89%, т. кип. 197—198°/5 *мм*, n_D^{20} 1,5017, d_{20}^{20} 1,035. Аналогично из 2 молей III, 4,8 моля CH_3COOH и 150 *мл* толуола получают I, выход 64%, т. кип. 163—166°/3—4 *мм*, n_D^{20} 1,5150, d_{20}^{20} 1,080, который при стоянии частично закристаллизовывается; кристаллы отделяют и получают Iа, выход 50%, т. пл. 74,5—75° (из гексана), и Iб, n_D^{20} 1,5117, d_{20}^{20} 1,0723. Смесь 0,2 моля фталевого ангидрида, 0,45 моля III и 100 *мл* ксилола кипятят 16 час., смесь обрабатывают Na_2CO_3, отгоняют р-ритель и III и получают IV, выход 53%, т. кип. 175—180°/1 *мм*, n_D^{20} 1,5003, d_{20}^{20} 1,0377. Аналогично из 1 моля себациновой к-ты, 2,4 моля III и 100 *мл* ксилола (нагревание 8 час.) получают V, выход 98,5%, т. кип. 132—135°/10^{-4} *мм*, n_D^{20} 1,4565, d_{20}^{20} 0,9250; из 1 моля VII, 2,5 моля XV и 150 *мл* ксилола получают X, выход 77,5%, т. кип. 154—156°/5,5 *мм*, n_D^{20} 1,4596, d_{20}^{20} 1,0014; из 1 моля VIII, 2,2 моля XV и 110 *мл* ксилола получают XI, выход 76%, т. кип. 176—179°/3 *мм*, n_D^{20} 1,5022, d_{20}^{20} 1,045; 2 моля VIII, 4,6 моля CH_3COOH и 150 *мл* ксилола нагревают обычным образом, периодически добавляя 275 *мл* CH_3COOH, и получают XII, выход 77,6%, т. кип. 149—150°/3 *мм*, n_D^{20} 1,5158, d_{20}^{20} 1,1230. Из 0,5 моля IX и 1,15 моля XV получают (см. выше) XIII, выход 66,5%, т. кип. 170—176°/4 *мм*, n_D^{20} 1,4982, d_{20}^{20} 1,0265; или к 1 молю IX постепенно при 100—160° добавляют 3 моля ангидрида XV и получают VIII, выход 82%. К 1 молю IX постепенно приливают при 100—140° 3 моля $(CH_3CO)_2O$ и как обычно получают XIV, выход 90%, т. кип. 139—140°/3 *мм*, т. пл. 62° (из гексана). Д. В.

25633. Исследование соединений, содержащих феноксигруппу рядом с функциональной группой. I. Общий метод получения β-феноксиаминов. Копп (Étude des composés comportant un phénoxy au voisinage des groupements fonctionnels. I Méthode générale de préparation des β-phénoxyamines. Kopp Marianne), Bull. Soc. chim. France, 1954, № 5, 628—637 (франц.)

Описан метод получения β-феноксиаминов (I) восстановлением $LiAlH_4$ оксимов из α-феноксикетонов (II), синтезированных р-цией соответствующих α-хлоркетонов (III) с фенолятом Na с последующим нагреванием с $NH_2OH \cdot HCl$ в присутствии CH_3COONa или пиридина. Этим путем получены 2-амино-1-феноксипропан (Iа), 2-аминофеноксициклогексан (Iб), 1-амино-1-фенил-2-феноксипропан (Iв), 1-амино-1,2-дифенил-2-феноксиэтан (Iг), 2-амино-1-фенокси-1-фенилпропан (Iд), превращенные в N-диметилпроизводные. Исследован способ получения I по Лейкарту нагреванием при 140—200° 1 моля II с 2 молями вторичного амина в присутствии 2,5 моля HCOOH до прекращения выделения CO_2; только при взаимодействии α-феноксиацетона (IIа) с $NH(CH_3)_2$, или $NH(C_2H_5)_2$ и α-феноксициклогексанона (IIб) с $NH(C_2H_5)_2$ или пиперидином

получены соответственно (указаны в-во, выход в %, т. кип. в °C/*мм* т. пл. в °C хлоргидрата, иодметилата, перхлората, n_D^{20-21}): 2-диметиламино-3-феноксипропан (IV), 21, 88—89/1,3 (101/4), > 250, > 250, 105, 1,5080; 2-диэтиламино-1-феноксипропан (V), 15, 97—100/1,3, —, —, 109, 1,4981; 2-диэтиламинофеноксициклогексан, 18, 130—132/1,3, —, —, 115, 1,5119; и 1-пиперидино-2-феноксициклогексан, 30, 151/1, 3, —, —, 139, 1,5391. Исследована также возможность получения I восстановлением II в эфирном р-ре $LiAlH_4$ в соответствующие спирты, замещением в последних нагреванием с $SOCl_2$ в толуольном р-ре в присутствии пиридина OH-группы на Cl и р-цией галоидопроизводных с аминами; при этом получены 1-фенокси-2-оксициклогексан (вероятно, *цис*-форма), выход 95%, т. пл. 80—82°, и 1-фенил-1-окси-2-феноксипропан, выход 70%, т. кип. 145—147°/0,7 *мм*; при нагревании их с $SOCl_2$ отщепляется феноксигруппа; только 1-фенокси-2-оксипропан, выход 80%, т. кип. 95°/3 *мм*, превращен в 1-фенокси-2-хлорпропан, выход 60%, т. кип. 74°/2 *мм*, и далее в V, выход 27%, и VI, выход 20%. К р-ру 0,3 моля Na в 100 *мл* спирта добавляют 1,5 моля фенола, отгоняют спирт, остаток растворяют в 0,5 *л* диоксана, добавляют 0,25 моля III, кипятят 3—6 час. и получают $RCOCH(R')OC_6H_5$ (указаны R, R′, выход в %, т. кип. в °C/*мм* и (или) т. пл. в °C): CH_3, H, 60, 90/4; C_6H_5, CH_3, 70, 155/5, 78—79; C_6H_5, C_6H_5, 65, 85—86; CH_3, C_6H_5, 35, 151—153/6; C_6H_5, C_2H_5, 76, 161—163/7, 64; CH_3, $C_6H_5CH_2$, 30, 155—158/4, которые превращают в $RC(=NOH)CH(R')OC_6H_5$ (указаны R, R′, выход в % и т. пл. в °C) CH_3, H, 56, —, т. кип. 129—130°/1 *мм*; C_6H_5, CH_3, 75, 136—137; C_6H_5, C_6H_5 (*син-*), 55, 119—120; (*анти-*), 27, 90; CH_3, C_6H_5, (*син-*), 43, 108; (*анти-*), 17, 58—60; C_6H_5, C_2H_5, 65, 101—102. Аналогично получены α-феноксициклогексанон, выход 60%, т. кип. 159—160°/11 *мм*, т. пл. 64°, и его оксим, выход 75%, т. пл. 89—90°. К эфирному р-ру 0,415 моля II приливают по каплям 100 *мл* эфирного р-ра $LiAlH_4$ (0,905 моля в 1 *л*), кипятят 30 мин., охлаждают, приливают несколько *мл* воды, затем 100 *мл* 20%-ного р-ра сегнетовой соли и 20 *мл* 10%-ного р-ра NaOH, размешивают 30 мин., вводят эфирный р-р в 10%-ную HCl, кислый р-р подщелачивают и извлекают эфиром I (последовательно приведены выход в %, т. кип. оснований в °C/*мм*, т. пл. хлоргидратов в °C): **а**, 75, 100-101/3, 126; **б**, 55, 121/5, 216; **в**, 76, 166—168/8, 222 **г**, 88, — [т. пл. 107° (из петр. эф.-циклогексана)], 217; **д**, 48, 154—156/6, 216. Смесь 0,0044 моля I, 0,0134 моля HCOOH и 0,011 моля 33%-ного р-ра формальдегида нагревают в запаянной трубке и получают N-диметилпроизводные I (указаны выход в % и т. кип. оснований в °C/*мм*): а, 70, 101/4; в, 57, 157/7; г, 61, 188—190/6, т. пл. 65°; д, 65, 161—162/9; т. пл. хлоргидратов и иодметилатов этих производных > 250°. Д. В.

25634. Идентификация некоторых симпатомиметических аминов. Фишер, Плейн (Identification of some sympathomimetic amines. Fischer William H. A., Plein Elmer M.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1955, **44**, № 5, 313—316 (англ.)

С целью идентификации некоторых симпатомиметич. аминов получен ряд производных амфетамина (2-фенилизопропиламина) (I), декстроамфетамина (II), эфедрина (III), рацэфедрина (IV), метоксифенамина (V), 1-метилгексиламина (VI), фенилпропаноламина (VII), фенилпропилметиламина (VIII) и оксиамфетамина (IX). Приводятся исходный амин, т. пл. в °C фенилтиомочевины, бензамида, бензолсульфамида, 3,5-динитробензоата, 2,4-динитробензоата: I, 128—130 (из сп.), 130—131 (из водн. сп.), 70—73 (из сп.), —, 183—185 (из абс. сп.); II, 104—105 (из водн. сп.), 159—160 (из водн. сп.), 59—60 (из водн. сп.), 190—193 (из абс. сп.), — III, 97—98 (из сп.), —, 94—96 (из водн. сп.), 194—196 (из абс. сп.), 189—191 (из абс. сп.); IV —, —, 104—105 (из водн. сп.), 209—212 (из абс. сп.), 166—167 (из абс. сп.); V, 90—91 (из водн. сп.), —, 90—93 (из сп.), 147—148 (из абс. сп.), 114—116 (из абс. сп.); VI, 66—67 (из водн. сп.), 61—63 (из водн. сп.), —, 133—136 (из водн. диоксана), 128—129 (из абс. сп.); VII, 170—172 (из сп.); 141—143 (из сп.), 124—125 (из водн. сп.), 97—99 (из абс. сп.), 86—88 (из абс. сп.), —; VIII, 100—101 (из водн. сп.), —, —, 187—192 (из абс. сп.), —; IX, —, 139—141 (из сп.), —, —, 190—192 (из абс. сп.). 2,4-Динитробензойная к-та получена окислением 2,4-динитротолуола $Na_2Cr_2O_7$ в воде в присутствии H_2SO_4, выход 50%, т. пл. 183°; *п*-бромфенациловый эфир, т. пл. 158°. Г. С.

25635. Четвертичные аммониевые соли. Часть IV. Гидролиз нитрильной группы до разложения четвертичной аммониевой группы. Получение и разложение некоторых четвертичных аммониевых солей. Тадрос, Сакла (Quaternary ammonium salts. Part IV. Hydrolysis of the nitrile group before decomposition of the quaternary ammonium group. Preparation and decomposition of some quaternary ammonium salts. Tadros Wadie, Sakla Alfy Badie), J. Chem. Soc., 1954, March, 1116—1119 (англ.)

Описан синтез иодметилатов (ИМ) ряда аминов $(CH_3)_2NC_6H_4R$ (I). При кипячении с C_2H_5ONa в спирте ИМ I отщепляют CH_3J, причем частично идет замена аминогруппы на C_2H_5O. В этих условиях I (R = CN) (**Iа**) омыляется до амида (**Iб**), а ИМ **Iа** дает *п*-этоксибензамид (**II**), **Iб** и *п*-$(CH_3)_2NC_6H_4COOH$ (**Iв**). Из 1 *г* I и 25 *г* CH_3J (2 дня, ~ 20° или 6 час. ~100°) получены следующие ИМ I (с колич. выходом), а из них метилпикраты (МП) (приведены R, т. пл. в °C ИМ, т. пл. в °C МП): *п*-CN, 181, 152; *п*-$CONH_2$, 203, 237; *п*-COOH, 160—161, —; *м*-COOH, 204 (хлорметилат, из ИМ, т. пл. 207°); *п*-CH_2CH_2COOH, 206—208, 208—210; *п*-CH=CHCOOH, 210, 228—230; *п*-$CH=CHCOOCH_3$ (**III**), 186, 187—189; *п*-$COC_6H_4N(CH_3)_2$ (**IV**), 182, 197—198. Для **Iв** р-ция идет только при кипячении 6 час. в 25 *мл* CH_3OH, при более длительном кипячении образуется ИМ метилового эфира **Iв**. Из *о*-$(CH_3)_2NC_6H_4COOH$ (**Iг**) с CH_3J (кипячение 3 часа или 2 дня при 20°) получен не ИМ, а метиловый эфир **Iг** (**Iд**) в виде иодгидрата, т. пл. 163°. ИМ **Iд**, т. пл. 153°, и ИМ *м*-$(CH_3)_2NC_6H_4COOCH_3$, т. пл. 220—221°, описанные ранее (Willstätter, Kahn, Ber., 1904, **37**, 401), превращены в МП, т. пл. соответственно 128—130 и 166°. Все ИМ перекристаллизованы из спирта или спирта-эфира. При кипячении 3 часа 4,1 *г* **IV** с р-ром CH_3ONa в CH_3OH или C_2H_5ONa в C_2H_5OH (0,35 *г* Na в 25 *мл* сп.) получено 20—25% 4-диметиламино-4′-метокси-(т. пл. 132°) или этоксибензофенона (т. пл. 103°), 60—65% кетона Михлера и немного 4-диметиламино-4′-оксибензофенона, т. пл. 199—200°. Аналогично ИМ **Iб** с C_2H_5ONa в C_2H_5OH дает **II**, выход 35—40%, т. пл. 202°, **Iб**, выход 40—45%, т. пл. 206°, и **Iв**, т. пл. 234°. В этих условиях **Iа** превращается в **Iб**; из ИМ **Iа** (кипячение 15 мин. с последующей отгонкой р-рителя) выделены **Iб**, **Iв** и **II**. С CH_3ONa в CH_3OH при 25—30° **III** омыляется до к-ты (выделен МП). Часть III см. РЖХим 1953, 6420. А. К.

25636. Молекулярная структура азосоединений и эстрогенная активность. Номура (アゾ化合物の構造と發情作用. 野村祐次郎), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1955, **76**, № 6, 702—703 (япон.)

С целью выяснения влияния заместителей в положениях 2, 2′ у 2, 4, 2′, 4′-тетраоксиазобензола на эстрогенную активность (активен в дозах 20 γ) получены 2-метил-4, 2′, 4′-триоксиазобензол (I), 2,4,4′-триоксиазобензол (II), 2, 2′,-диметил-4,4′-диоксиазобензол (III) и 2-метил-4,4′-диоксиазобензол (IV). I и III обнаружили эстрогенную активность в дозах 50 γ, в то время как

II и IV неактивны даже в дозах 300 γ, таким образом наличие заместителей в положениях 2,2′ необходимо для проявления эстрогенной активности. Р-р 2,2 *г* 2-амино-*м*-крезола в 10 *мл* конц. HCl и 25 *мл* воды диазотируют 10%-ным $NaNO_2$, добавляют медленно при 0° к р-ру 10 *г* NaOH в 50 *мл* воды и 2 *г* резорцина, отделяют осадок, очищают хроматографией на Al_2O_3 (р-ритель этилацетат), получают 1 *г* I, т. пл. 204° (из бзл.). Аналогично получены (в-во, т. пл. в °С): II, 205—212; III, 206; IV, 164—165. Л. Я.

25637. **Реакция Манниха с ω-фенилгидразонами и ω-оксимами α-кетоальдегидов. Рид, Кейль** (Mannich-Reaktionen mit ω-Phenyl-hydrazonen und ω-Oximen von α-Keto-aldehyden. Ried Walter, Keil Günter), Angew. Chemie, 1955, 67, № 21, 652—653 (нем.)

Фенилгидразоны или оксимы, содержащие в α-положении группу С-О, реагируют с CH_2O и вторичными аминами по р-ции Манниха. Получены следующие в-ва, указана т. пл. в °С: диметиламинометилбензоилкетоксим, 123—124,5; пиперидинометилбензоилкетоксим, 136,5—138; морфолинометилбензоилкетоксим, 116—117; диметиламинометилбензоилкетофенилгидразон, 75—76; пиперидинометилбензоилкетофенилгидразон, 93—94; морфолинометилбензоилкетофенилгидразон, 123—124; диметиламинометилацетилкетофенилгидразон, 43—44; пиперидинометилацетилкетофенилгидразон, 105—106; морфолинометилацетилкетофенилгидразон, 115,5—117. Я. К.

25638. **Гидразин. Часть X. Соли некоторых альдазинов и кетазинов. Сон, Маркс, Пью** (Hydrazine. Part X. Salts of some aldazines and ketazines. Sohn E. G. (Mrs.), Marks R. H., Pugh W.), J. Chem. Soc., 1955, June, 1753—1755 (англ.)

Изучено образование простых и комплексных солей (КС) ряда альдазинов и кетазинов. Ароматич. альдазины и кетазины образуют галогенгидраты, сульфаты и КС. С алифатич. кетазинами простые соли не получены; диметилкетазин (I) образует КС (РЖХим, 1955, 18801), а его гомологи— соли соответствующих гидразонов. Алифатич. альдазины не образуют солей. Азины легко образуют соли. Легко гидролизующиеся галогенгидраты, сульфаты, хлорокомплексы и платинаты, самовосстанавливающиеся в присутствии воды и щелочей до Pt и N_2, получали в безводн. среде. Для синтезов хлоргидратов (ХГ) и Cl-содержащих КС 1) HCl пропускали через р-р азина (или азина и галогенида металла) в $C_6H_5NO_2$, эфире или ксилоле, или 2) смешивали р-ры в $C_6H_5NO_2$ ХГ азина и хлорида металла. Добавлением смеси 98% H_2SO_4 и 2% эфира к экв. кол-ву азина в эфире или ксилоле получали сульфаты. Для получения комплексных платинатов добавляли р-р H_2PtCl_6 в эфире или H_2PtBr_6 в *н*-бутаноле-1 к р-ру азина и небольшого кол-ва соответствующего альдегида или кетона в эфире. При получении более устойчивых бромгидрата, бромо- и иодо-КС пользовались конц. водн. р-рами к-т: смешивали р-ры азина и бромида или иодида в соответствующих р-рителях и добавляли избыток 48%-ной HBr или 57%-ной HJ. Кипячением эквимолярных кол-в ароматич. альдегида и гидразингидрата (95%) в ацетоне с избытком HBr- или HJ-к-т синтезировали смешанные азины. Последние получали также растворением гидразона в ацетоне. Платинаты окрашены в красный цвет, Cl-содержащие соли слегка окрашены, Br-соли — желтые или оранжевые, J-соли— красные. Синтезированы с выходом 40—90% следующие $(R = NN = R')\cdot HX$ (перечислены исходный азин или R и R′, X и т. пл. в °С): бензальдазин (II), $SbCl_4$ 156—157; салицилальдазин (III), $SbCl_4$, 175—182; анисальдазин (IV), $SbCl_4$, 198—200; II, $SbBr_4$, 179—180; III, $SbBr_4$, 192—193; IV, $SbBr_4$, 216—218; II, SbJ_4, 173—190; III, SbJ_4, 211—212; IV, SbJ_4, 214—215; II, $BiCl_4$, 200—206; III, $BiCl_4$, 213—220; IV, $BiCl_4$, 236—237; II, $BiBr_4$, 229—234; III, $BiBr_4$, ~ 227 (соль содержит III); IV, $BiBr_4$, 244—245; II, BiJ_4, 228—230; III, BiJ_4, 246—253; IV, BiJ_4, 235—238; II, HSO_4, 160—161; III, Br, 211—213; III, HSO_4, 178—179; IV, HSO_4, 202—203; ацетофеназин (V), Cl, 132—134; V, HSO_4, 125—126; бензофеназин, Cl, 166—168; *о*-$C_6H_4(OH)CH$, $(CH_3)_2C$, Br, 177—178; C_6H_5CH, $(CH_3)_2C$, Br, 135—136; C_6H_5CH, $(CH_3)_2C$, J, 107—108 (моногидрат); *о*-$NO_2C_6H_4CH$, $(CH_3)_2C$, Br, 156—158. Последнюю соль превратили с водн. K_2CO_3 в азин, т. пл. 67°. Синтезированы галогеностаннаты и галогеноплатинаты азинов и гидразонов $(R = NN = R')_2H_2X$ (перечислены исходный азин или R и R′, X, т. пл. в °С): II, $SnCl_6$, 217—225; III, $SnCl_6$, 212—220; *о*-нитробензальдазин, $SnCl_6$, 183—190; II, $SnBr_6$, 218—225; IV, $SnBr_6$, 240—242; II, $PtBr_6$, 188—189; V, $PtBr_6$, 190—191; C_6H_5CH, $C_6H_5(CH_3)C$, $PtBr_6$, 214—216; I, $PtBr_6$, 82—84; I, $PtCl_6$, 157—158 (разл.); $(C_2H_5)_2$ C, H_2, $PtBr_6$ (разл.); $(C_2H_5)_2C$, H_2, $PtCl_6$, 187—188. Часть IX см. РЖХим, 1956, 3900. Е. З.

25639. **Гидразин. Часть XI. Хлоростаннаты N-метилальдазиния и -кетазиния, полученные из метилгидразина. Ламчен, Стивен** (Hydrazine. Part XI. N-methyl-aldazinium and-ketazinium chlorostannates derived from methylhydrazine. Lamchen M., Stephen A. M.), J. Chem. Soc., 1955, June, 2044—2045 (англ.)

Подобно ацетону (РЖХим, 1956, 3900) метилэтилкетон (I) и ряд альдегидов образуют с метилгидразином в CH_3OH, содержащем водн. HCl и небольшой избыток $SnCl_4$, гексахлоростаннаты (ГХС) N-метилкетазиния и -альдазиния, кристаллизующиеся при охлаждении за несколько минут (кроме ГХС на основе I, выпадающего после охлаждения в течение недели при — 10°), $[R = NN^{+}(CH_3) = R]_2SnCl_6^{-2}$ (перечислены R, т. пл. в °С): $C(CH_3)C_2H_5$, 138—139; C_6H_5CH, 205—206; $C_6H_5CH{=}{=}CHCH$, 197 (разл.); *п*-$C_6H_4(OCH_3)CH$, 215—216; 2,4-$C_6H_3(OH)_2CH$, ~ 230°; 3,4-$C_6H_3(OCH_3)(OH)CH$, ~180°; 3,4-$C_6H_3(OCH_3)_2CH$, 225° (разл.) С диэтилкетоном, метил-*н*-пропилкетоном, ацетофеноном, ацетальдегидом, пропионовым и кротоновым альдегидом аналогичные продукты не получены. Добавлением 4 *мл* салицилового альдегида в CH_3OH к 0,3 *г* метилгидразина в CH_3OH, содержащем 0,2 *мл* $SnCl_4$ и небольшой избыток водн. HCl, получили хлорметилат салицилальдазина, т. пл. 204°. Тот же продукт получен и без $SnCl_4$. К 3,7 *г* $C_6H_5NHNH_2\cdot HCl$ в 30 *мл* метил-*изо*-пропилкетона добавили 2 *мл* $SnCl_4$ и 1 *мл* конц. HCl. После кипячения (7 час.) получили 7 *г* ГХС аммония и *бис*-2, 3,3-триметилиндоленииния, т. пл. 229° (из разб. HCl); обработкой щелочью получили свободное основание, т. пл. пикрата 161°. Аналогичным методом синтезировали ГХС *бис*-(3,3-диметил-2-изопропилиндоленииния), т. пл. 174° (из разб. HCl). I, метил-*н*-пропилкетон и ди-*н*-пропилкетон с фенилгидразином в тех же условиях образовали индолы. Е. З.

25640. **Новые средства против туберкулеза. Аппел, Абуауад, Тампьер, Крайтон, Саес, Гарсия** (Nuevos remedios contra la tuberculosis. Appel H. H., Abuauad E., Tampier H., Crichton J., Sáez R., García F.), Bol. soc. chilena quim., 1954, 6, № 1, 8—12 (исп.)

Разработаны улучшенные способы получения некоторых препаратов против туберкулеза: тиосемикарбазона *п*-ацетамидобензальдегида, гидразида изоникотиновой к-ты и 4,4′-диэтоксидифенилтиомочевины. Э. Г.

25641. **Шиффовы основания и родственные соединения. II. Реакция тиолов с N-бензилиденанилином и N-бензилиденантраниловой кислотой. Стейси, Дей, Морат** (Schiff bases and related substances. II. Reactions of thiols with N-benzylideneaniline

and N-benzylideneanthranilic acid. Stacy Gardner W., Day Richard I., Morath Richard J.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 14, 3869—3873 (англ.)

Продолжено исследование р-ций тиофенолов (**I**) с шиффовыми основаниями (**II**). Показано, что заместители не оказывают никакого влияния на образование аддуктов $RC_6H_4NH\ CH(C_6H_5)SAr$ (**III**) при присоединении I к *м*-(**IIа**) или *п*-(**IIб**)-бензилиденаминобензойным к-там, или к *м*-(**IIв**) или *п*-(**IIг**)-бензилиденаминоацетофенонам, что результаты р-ций зависят только от условий их проведения. Так при р-ции бензилиденанилина (**IIд**) с 1 или 2 молями *п*-тиокрезола (**Iа**) получен с хорошим выходом *п*-$CH_3C_6H_4SCH(C_6H_5)NHC_6H_5$ (**IIIа**); при р-ции же **IIд** с большим избытком **Iа** образования **IIIа** не наблюдается, но в результате восстановления **IIд** образуются N-бензиланилин (**IV**) и *бис*-*п*-толилдисульфид (**V**). **IIIа** при нагревании с большим избытком **Iа** также восстанавливается и разлагается на **IV** и **V**, с теми же выходами, как и при р-ции **IIд** и **Iа**, и гидролизуется холодной 10%-ной щелочью на исходные **IIд** и **Iа**, чем объясняются описанные ранее неудачи при его получении; по этой причине при получении **III**, когда вместо отгонки C_6H_6 реакционная смесь была промыта 10%-ным р-ром NaOH, получены исходные 2-тионафтол и **IIд**. **IIа** и ее ортоизомер (**IIе**) при полном отсутствии влаги подвергаются аналогичному восстановлению при нагревании с избытком **Iа** или тиофенола в N-бензил-*м*- и N-бензил-*о*-аминобензойные к-ты (первая выделена в виде N-ацетильного производного, т. пл. 132,5—133° (из толуола)); в присутствии же влаги **IIа** и **IIе** расщепляются при нагревании (24 часа) с избытком **Iа** на *м*- и *о*-аминобензойные к-ты и *п*-крезилмеркапталь бензальдегида (**VI**), выход 51%, т. пл. 78—79° (из сп.), строение которого показано встречным синтезом из C_6H_5CHO и **Iа** и окислением $KMnO_4$ в α, α-*бис*-(*п*-толилсульфонил)-толуол (**VII**). Суспензию 0,25 моля *м*-$NH_2C_6H_4COOH$ в 250 *мл* C_6H_6 кипятят 4 часа с 0,25 моля C_6H_5CHO, удаляя воду, и отделяют **IIа**, выход 85%, т. пл. 131—132° (из бзл.). Аналогично получают **IIб**, выход 96%, т. пл. 195—196° (из сп.); **IIв**, выход 63%, т. пл. 47,5—48° (из изопропилового сп. (**VIII**)). Смесь 0,1 моля *п*-$NH_2C_6H_4COCH_3$ и 0,1 моля C_6H_5CHO в 50 *мл* спирта кипятят 30 мин. и отделяют **IIг**, выход 60%, т. пл. 99,5—100,5° (из **VIII**). Р-р 0,01 моля **II** и 0,01 или 0,02 моля **I** в 50—70 *мл* C_6H_6 кипятят 12—18 час. (или размешивают 1 час при 20°), охлаждают, или отгоняют в вакууме р-ритель и получают **III** (последовательно приведены R, Ar, выход в %, т. пл. в °C): H, *п*-$CH_3C_6H_4$, 99, 72,5—73 (из **VIII**); H, 2-$C_{10}H_7$, 85, 66,1—68,1 (из этилацетата (**IX**); *п*-COOH, *п*-$CH_3\ C_6H_4$, 97, 161—176 (разл.; из **VIII**); *п*-COOH, 2-$C_{10}H_7$, 90, 146—182 (разл.; из бзл.); *м*-COOH *п*-$CH_3C_6H_4$, 82, 86—88 (из бзл.-петр. эф.); *м*-COOH, $C_6H_5CH_2$, 99, 102,5—104,5 (из **IX**-петр. эф.); *п*-CH_3CO, $HOOCCH_2$, 69, 125,6—126,5 (из **VIII**); *п*-CH_3CO, C_6H_5, 81, 102,5—104 (из **VIII**); *п*-CH_3CO, $C_6H_5CH_2$, 71, 96,6—98,5 (из **VIII**); *м*-CH_3CO, $C_6H_5CH_2$, 69, 88,5—89,5 (из **VIII**); *м*-CH_3CO, *п*-$CH_3C_6H_4$, 89, 72,7—73,9 (из **IX**); H, C_6H_5, 73, 55,5—56,5 (из **IX**); H, $C_6H_5CH_2$, 80, 61,8—62,8 (из **VIII**). Р-р 0,05 моля **IIд** и 0,2 моля **Iа** в 100 *мл* *п*-ксилола кипятят 24 часа в атмосфере N_2, извлекают **Iа** 10%-ным р-ром NaOH, органич. слой после кипячения (1 час) в токе N_2 с 50 *мл* 10%-ной HCl извлекают 10%-ной HCl, кислые р-ры подщелачивают NaOH до pH 10, обрабатывают бензолсульфохлоридом и отделяют $C_6H_5CH_2N(C_6H_5)$-$SO_2C_6H_5$ (**X**), выход 34%, т. пл. 119—120° (из сп.); фильтрат подкисляют и получают N-бензолсульфониланилин (**XI**), выход 4,49 *г*, т. пл. 111—112°; от органич. слоя отгоняют р-ритель и получают **V**, выход 3,98 *г*, т. пл. 45—46° (из сп.). Р-р 0,05 моля **IIIа** и 0,15 моля **Iа** в 100 *мл* *п*-ксилола кипятят 24 часа и получают, как описано выше, **Iа**, выход 16 *г*, **X**, выход 29%, **XI**, выход 4,58 *г*, и **V**, выход 5,9 *г*. К р-ру 0,001 моля **VI** в 25 *мл* CH_3COOH постепенно приливают 10 *мл* 8%-ного р-ра $KMnO_4$, смесь охлаждают до 0°, удаляют избыток $KMnO_4$ 3%-ной H_2O_2 и получают **VII**, выход 74%, т. пл. 181—182° (из CH_3COOH). Сообщение I см. J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 3885.

Д. В.

25642. **Исследование в области производных *п*-алкоксибензойных кислот. Сообщение XI. α-Метил-γ-диалкиламинопропиловые тиоэфиры *п*-алкоксибензойных кислот и их четвертичные соли. Мнджоян А. Л., Африкян В. Г., Оганесян А. Н.,** Докл. АН АрмССР, 1955, **21**, № 3, 121—128 (рез. арм.)

Синтезирован ряд в-в строения *п*-$ROC_6H_4C(O)SCH$-$(CH_3)CH_2CH_2N(CH_3)_2$(**I**), *п*-$ROC_6H_4C(O)SCH(CH_3)CH_2CH_2$-$N(C_2H_5)_2$ (**II**) и их иодметилаты и иодэтилаты для изучения их фармакологич. свойств в зависимости от строения. Получены следующие **I** (перечисляются R, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, n_D^{20}, d_4^{20}, т. пл. в °C хлоргидрата, выход в % и т. пл. в °C иодметилата, выход в % и т. пл. в °C иодэтилата): CH_3, 42, 188—189/2, 1,5540, 1,0849, 158, 96,2, 197—198, 84,5, 144—145; C_2H_5, 68,4, 200/4, 1,5340, 1,0243, 121, 95,8, 169—170, 90,1, 146—147; C_3H_7, 40, 212/5, 1,5420, 1,0512, 144, 92,4, 170—171, 83,2, 126—127; $(CH_3)_2CH$, 60, 187—190/3, 1,5395, 1,0452, 103, 88,6, 156—157, 76,4, 114—115; C_4H_9, 48, 225/4, 1,5380, 1,0400, 140, 82,5, 164—165, 78,3, 135—136; изобутил, 50, 205/3, 1,5470, 1,0707, 120, 84,3, 168—169, 74,4, 154—155; *н*-C_5H_{11}, 50, 233/4, 1,5330, 1,0297, 138—139, 89,2, 159—160, 77,4, 122—123; $(CH_3)_2CH(CH_2)_2$, 50,5, 215—220/4, 1,5330, 1,0270, 143, 82,6, 160—161, 70,8, 118—119. Получены следующие **II** (те же показатели): CH_3, 45, 210/4, 1,5335, 1,0448, 93, 92,8, 128—129, —, —; C_2H_5, 50, 212/4, 1,5390, 1,0425, 129, 78,2, 131—132, 79,6, 144—145; C_3H_7, 54,5, 192—195/1, 1,5313, 1,0316, 106, 86, 3, 139—140, —, —; $(CH_3)_2CH$, 50, 225/5, 1,5319, 1,0278, 115—116, 82,4, 122—123, 72,5, 99—100; C_4H_9, 56, 235/3, 1,5286, 1,0177, 120, 83,1, 130—131, 74, 141—142; изобутил, 43,3, 240/5, 1,5290, 1,0138, 118, 81,6, 140—141, 70,4, 120—121; *н*-C_5H_{11}, 60,4, 245/4, 1,5280, 1,0142, 109, 80,5, 139—140, —, —; $(CH_3)_2$-$CH(CH_2)_2$, 45, 220/2, 1,5245, 1,0064, 90, 75,8, 132—133, —, —. Сообщение X см. РЖХим, 1956, 9773. Я. К.

25643. **Удаление ди-(*п*-нитрофенил)-сульфида — побочного продукта при получении сульфагуанидина. Цзинь Юнь-хуа, Юй Моу-ши** (磺胺胍製造過程中 „硫化" 階段雜質的分離). 金蘊華, 俞懋時), 藥學學報, Яосюэ сюэбао, Acta pharmac. sinica, 1955, **3**, № 1, 57—63 (кит.; рез. англ.)

Ди-(*п*-нитрофенил)-дисульфид (**I**), образующийся при р-ции между *п*-$ClC_6H_4NO_2$ и Na_2S_2 и являющийся полупродуктом произ-ва сульфагуанидина, загрязнен значительной примесью моносульфида (**II**). Рекомендуется способ разделения смеси, основанный на превращении **I** в растворимый в воде *п*-$NO_2C_6H_4SNa$ (**III**). Нагревают 30 мин. 5 ч. смеси **I** и **II** с 2 ч. NaOH в 50%-ном спирте, отделяют **III**, при подкислении выделяется *п*-$NO_2C_6H_4SH$, который окисляют в **I**, выход 99%. Изучено влияние конц-ии спирта и кол-ва NaOH на процесс очистки **I**.

Я. К.

25644. **Сульфониевые соединения, родственные арилди-(2-галогеналкил)-аминам. Робертс, Росс** (Sulphonium compounds related to aryldi-2-halogenoalkylamines. Roberts J. J., Ross W. C. J.). J. Chem. Soc., 1955, April, 1388—1389 (англ.)

Действием тиомочевины (**I**) на ди-(2-галоген)-арилэтиламин получили соответствующие тиурониевые соли,

обработкой которых CH_3J синтезировали ряд сульфонийиодидов, испытанных в качестве ингибиторов развития опухолей. 25 *г* N,N-ди-(2-хлорэтил)-*n*-анизидина и 15 *г* I кипятили в 250 *мл* C_2H_5OH 7 час., концентрированием р-ра и прибавлением эфира выделили *n*-метоксифенилимино-*бис*-(2-этилтиуронийхлорид) (II), выход 30 *г*, т. пл. 204° (из эф.-CH_3OH). Обработкой 2 н. NaOH выделили основание, т. пл. 84° (из этилацетата). К р-ру 30 *г* II и в 400 *мл* 2 н. NaOH добавили 10 *мл* CH_3J, через 3 часа получили 20 *г* N,N-ди-(2-метилтиоэтил)-*n*-анизидина (III); пикрат, т. пл. 112—114° (из сп.). 20 *г* III, 10 *мл* CH_3J в 150 *мл* CH_3OH оставляли стоять 20 час., после разбавления эфиром отделили масло, которое закристаллизовалось при растирании с ацетоном, получили n-$CH_3OC_6H_4N[CH_2CH_2S^+(CH_3)_2]_2$-$J_2^-$, т. пл. 172—173° (из сп.). Аналогично из N,N-ди-(2-бромэтил)-*n*-хлоранилина получили соответствующий тиуронийбромид, т. пл. 194° (из сп.+ $CHCl_3$); основание, т. пл. 96° (из водн. ацетона); пикрат, т. пл. 114—116° (из сп.), который действием CH_3J превращали в *n*-хлорфенилимино-*бис*-(2-этил-S,S-диметилсульфонийиодид), т. пл. 128,5—131° (из эф.-CH_3OH); пикрат, т. пл. 159—160° (из воды). Аналогично N,N-ди-(-2-хлорпропил)-β-нафтиламин через пикрат (т. пл. 112° из сп.) переводили в β-нафтилимино-*бис*-2-(1-метилэтил)-S,S-диметилсульфонийиодид (IV), т. пл. 50—60° (разл.). 400 *мг* IV кипятили 50 час. в 100 *мл* 50%-ного водн. ацетона, р-р концентрировали, извлекали эфиром N,N-ди- (2-оксипропил)-β-нафтиламин; пикрат, т. пл. 164—168° (из бзл.). Если IV нагревают при ~ 100°, то образуется N,N-ди-(2-метилтиопропил)-β-нафтиламин; пикрат, т. пл. 119°. Триметилен-*бис*-(диметилсульфонийиодид) получили из 9 *г* 1,3 *бис*-метилтиопропана и 9 *мл* CH_3J в 10 *мл* CH_3OH (24 часа при ~ 20°), температура плавления 155° (разл., из CH_3OH). В. Э.

25645. Исследования ароматических сульфидов и дисульфидов. Сообщение XV. Конкурирующие реакции между арилтиолами и 2,4-динитрохлорбензолом. Леандри, Тундо (Ricerche sui solfuri e disolfuri aromatici. Nota XV. Reazioni competitive di aril-tioli col 2-4-dinitro-cloro-benzolo. Leandri Giuseppe, Tundo Antonio), Ann. chimica, 1955, **45**, № 9-10, 832—841 (итал.)

В продолжение предыдущих работ (РЖХим, 1955, 18714) изучена р-ция между смесью двух различно замещ. тиофенолов и 2,4-динитрохлорбензолов (I). При р-ции n-ClC_6H_4SH, n-$NO_2C_6H_4SH$, $м$-$NO_2C_6H_4SH$, пиридил-2, хинолил-2 или бензтиазолил-2-тиолов и C_6H_5SH (II) с I образуется исключительно 2,4-динитродифенилсульфид. При р-ции n-$CH_3C_6H_4SH$, n-$CH_3OC_6H_4SH$, n-$NH_2C_6H_4SH$, мезитил-, бензил-, бифенилил- и α-нафтилтиолов с II образуются соответственно 2,4-динитро-4′-метилдифенилсульфид, 2,4-динитро-4′-метоксидифенилсульфид (III) 2,4-динитро-4′-аминодифенилсульфид (IV), 2,4-динитро-2, 4, 6-триметилдифенилсульфид, 2,4-динитрофенилбензилсульфид, 2,4-динитрофенилбифенилсульфид (V) и 2,4-динитрофенил-α-нафтилсульфид. В случае р-ции $м$-$NO_2C_6H_4SH$, бифенилил-, пиридил-2-, хинолил-2-, или бензтиазолил-2-тиолов и n-$NO_2C_6H_4SH$ получены соответственно 2, 4, 3′-тринитродифенилсульфид, 2,4-динитрофенил-α-пиридилсульфид (VI), 2,4-динитрофенил-α-хинолилсульфид (VII) и 2,4, 4′-тринитродифенилсульфид. Из бензтиазолил-2-тиола и 2,4-динитрофенилтиола образуется 2,4-динитрофенил-α-бензтиазолилсульфид. Результаты исследования обсуждены с точки зрения влияния индуктивного и мезомерного эффекта. Р-цию проводят добавлением к смеси арилтиолов (по 0,01 моля) в 50 *мл* безводн. спирта + 2%-ный р-р C_2H_5ONa 0,01 моля I в 50 *мл* безводн. спирта при 50° и кипячением в течение 2 мин. Таким образом из n-$CH_3OC_6H_4SH$, n-NH_2-C_6H_4SH, пиридил-2- и хинолил-2-тиолов и I получены III, т. пл. 115° (из сп.-диоксана); IV, т. пл. 168° (из сп.-диоксана); VI, т. пл. 116° (из сп.), и VII, т. пл. 160—161° (из сп.). Сообщение XIV см. РЖХим, 1955, 55083. Л. Я.

25646. Об ориентирующем действии сульфоксидной группы при нитровании ароматических производных. Леандри, Паллотти (Sull'orientamento alla nitrazione del gruppo solfossido nei derivati aromatici. Leandri G., Pallotti M.), Boll. Scient. Fac. chim. industr. Bologna, 1955, **13**, № 2, 48—52 (итал.)

Дифенилсульфоксид (I) нитруется посредством HNO_3 в $(CH_3CO)_2O$ (II) при 10—35° с образованием *м*, *м*′-динитродифенилсульфона (III). При действии на I этилнитрата в конц. H_2SO_4 или $NaNO_3$ в H_2SO_4 получен *м*, *м*′-динитродифенилсульфоксид (IV). При нитровании I при помощи HNO_3 (—5°—0°) получается *n*, *n*′-динитродифенилсульфоксид (V). Различное ориентирующее действие сульфоксидной группы объяснено возможностью при присоединении протона образования $>S^+OH$-группы. 2,02 *г* I добавляют 10 мин. при 10° к смеси 20 *мл* HNO_3 и 20 *мл* II, нагревают 1 час. до 35° и выливают в воду, получают III, т. пл. 201—202° (из сп. + диоксана). 4 *г* I быстро вносят при —5° в 40 *мл* HNO_3, 2 часа выдерживают при 0° и выливают в воду, получают 1,7 *г* V, т. пл. 178° (из абс. сп.), остаток после отделения V окисляют H_2O_2 в CH_3COOH, выделяют 2 *г* *n*, *n*′-динитродифенилсульфона. К 1 молю I в 20 *мл* конц. H_2SO_4 добавляют при 10° 2 моля этилнитрата, после 2 час. при 25° выливают в воду со льдом, получают IV, т. пл. 163° (из сп.), окислением маточного р-ра надуксусной к-той выделяют III. При нитровании I посредством $NaNO_3$ в H_2SO_4 образуются IV и III. 4,45 *г* диазотированного *м*-нитроанилина медленно добавляют при 70° к р-ру 1 моля *м*-нитротиофенола в 60 *мл* р-ра NaOH, выделяют *м*,*м*′-динитродифенилсульфид, который при окислении посредством H_2O_2 в CH_3COOH (6 суток при 40° и 6 час. при 100°) дает IV. Н. С.

25647. Новые методы получения солей Бунте. Лехер, Харди (Some new methods for preparing Bunte salts. Lecher Hans Z., Hardy Elizabeth M.), J. Organ. Chem., 1955, **20**, № 4, 475—487 (англ.)

Разработан способ получения солей Бунте (СБ). Рекомендовано применение $Tl_2S_2O_3$ при синтезе S-2-аминоэтилтиосерной к-ты (I). Щел. соли S-2-нитрофенилтиосерной к-ты (II— к-та) получены р-цией 2-NO_2-C_6H_4SCl (III) и сульфитов. Получены соли S-3-нитрофенилтиосерной к-ты (IV — к-та) из 3-$NO_2C_6H_4SCl$ (V) и аминов и продукта гидролиза солей IV — 3-нитротиофенола (VI), являющихся средством против кокцидиоза кур. СБ получены также р-цией $ArSNR_2$ с H_2SO_3. Бисульфиты щел. металлов реагируют со многими тиофенолами с образованием дисульфидов и СБ по схеме:

$4\ ArSH + 2KHSO_3 \rightarrow 2ArS - SAr + K_2S_2O_3 + 3H_2O$;

$4\ ArS - SAr + 4KHSO_3 \rightarrow 4ArSH + 4ArSSO_3K$.

Исследованы р-ции щел. и кислотного гидролиза СБ, ведущие соответственно к образованию солей сульфеновых к-т или тиофенолов; способ рекомендован для получения VI. Характер окраски и устойчивость сульфеновых к-т объясняются исходя из теории резонанса. Из 0,1 моля $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ в 50 *мл* воды и 0,2 моля $HCOOTl$ в 60 *мл* воды получен с почти колич. выходом $Tl_2S_2O_3$. 0,02 моля $Cl(CH_2)_2NH_2 \cdot HCl$ и 0,02 моля $Tl_2S_2O_3$ прибавляют к 20 *мл* воды, встряхивают 20 час., отделяют TlCl, упаривают в вакууме при ~ 50°, выход неочищ. I 2,6 *г*, т. пл. 195—196° (разл., переосажден эфиром из CH_3OH). К растертой смеси 0,1 моля $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$ и 0,1 моля III прибавляют 300 *мл* воды и упа-

ривают р-р в вакууме при $< 60°$, экстрагируют абс. спиртом и эфиром осаждают Na-соль **II**, выход 75%. Упариванием в вакууме р-ра 1,3 *г* Na-соли **II** в 30 *мл* разб. HCl получают 2-нитротиофенол, выход 80%. Суспензию 0,01 моля $C_6H_5SNHC_6H_5$ в 100 *мл* конц. водн. р-ра SO_2 постепенно нагревают до кипения, после фильтрования и упаривания в вакууме получают 2 *г* $C_6H_5SSO_2OH \cdot C_6H_5NH_2$, т. пл. 179—181° (разл., переосажден эфиром из сп.). Аналогично из 0,015 моля 2-$NO_2C_6H_4SN(CH_3)_2$ при 45—50° получают 3,8 *г* неочищ. соли **II** и $(CH_3)_2NH$, т. пл. 105—107°. При добавлении к р-ру последней в CH_3OH р-ра KOH в CH_3OH или KCl к водн. р-ру осаждается K-соль **II**. Аналогично из 2 *г* циклогексиламида 2,4-динитробензолсульфеновой к-ты (**VII** — к-та) в 50 *мл* спирта получают 1,6 *г* соли S-2,4-динитрофенилтиосерной к-ты (**VIII** — к-та) с циклогексиламином, т. разл. ~ 189°. K-соль **VIII** осаждают прибавлением р-ра KOH в CH_3OH. Р-цию с 2 *г* пиперидидом **VII**, т. пл. 143—145° (из сп.), полученным из сульфенилхлорида **V** и пиперидина, проводят так же, как с циклогексиламидом. Выход соли **VIII** с пиперидином 2,5 *г*, т. пл. 125—130° (разл.). В суспензию 1 *г* амида 1-антрахинонсульфеновой к-ты в смеси 100 *мл* спирта и 10 *мл* воды пропускают SO_2. Образовавшийся р-р постепенно нагревают до кипения и осаждают эфиром 1,1 *г* NH_4-соли 1-антрахинонилтиосерной к-ты (**IX** — к-та), т. пл. выше 300°. K-соль **IX** осаждают как и K-соль **VIII**. Для получения **V** $(м\text{-}NO_2C_6H_4S)_2$ (**X**) хлорируют в **V**, а последний в замещ. амид, из которого действием SO_2 получают соли **V**. В суспензию 50 *г* **X** в 180 *мл* CCl_4 пропускают 1 час сухой Cl_2, прибавляют 2 капли конц. H_2SO_4 и хлорируют еще 0,5 часа; после фильтрования и упаривания в вакууме получают **V**, некристаллизующееся масло. Р-р **V** (из 25 *г* **X**) в 50 *мл* CCl_4 прибавляют при охлаждении к р-ру 0,4 моля $(C_2H_5)_2NH$ в 100 *мл* CCl_4, упариванием фильтрата в вакууме получают 41 *г* неочищ. диэтиламида сульфеновой к-ты. Из 6 *г* последнего получают аналогично NH_4-соли **IX** при 50—60° 4,3 *г* соли **V** с $(C_2H_5)_2NH$, т. пл. 89—90° (переосажден эфиром из сп.), т. пл. 197—198° (разл.). Аналогично соли с $(C_2H_5)_2NH$ получают с плохим выходом соль **V** с дициклогексиламином, т. пл. 145—147°. Для идентификации **V** р-цией его с $C_6H_5N(CH_3)_2$ в CCl_4 получен *м*-$NO_2C_6H_4SC_6H_4N(CH_3)_2$-*п*, выход 73,3%, т. пл. 115—116° (из лед. CH_3COOH). Морфолид бензтиазолсульфеновой-2 к-ты при р-ции с SO_2 образует 2-меркаптобензтиазол. 0,015 моля **X** в 19 *мл* CH_3OH и 5 *мл* воды и смесь р-ров 0,06 моля SO_2 в 6,3 *мл* CH_3OH и 0,06 моля KOH в 50 *мл* CH_3OH кипятят 1,5 часа и прибавляют еще 0,015 моля KOH в CH_3OH, при 0° выпадает K-соль **V**, выход 80,5%. Смесь 5,7 *г* метабисульфита натрия (**XI**), 5 *мл* воды, 0,015 моля **X** и 75 *мл* CH_3OH обрабатывают как в предыдущем случае, получают Na-соль **IV**, выход 95%. 2 *г* K-соли **V** и 25 *мл* конц. HCl после перемешивания разбавляют водой и экстрагируют C_6H_6 чистый **VI**. При действии **XI** на **VI** образуется **X**. Na-соль S-2-бензоиламинофенилтиосерной к-ты получают аналогично Na-соли **IV**, выход 89,5%. $(о\text{-}NO_2C_6H_4S)_2$ с $NaHSO_3$ дает СБ с очень плохим выходом, в случае р-ции $(о\text{-}CH_3OC_6H_4S)_2$ с **XI** выделить СБ не удается. При взаимодействии *бис*-(бензтиазолил-2)-дисульфида с **XI** в описанных условиях образуется 2-меркаптобензтиазол, выход 86%. Суспензию 40 *г* $(о\text{-}NH_2C_6H_4S)_2$ (**XII**) в 400 *мл* насыщ. водн. р-ра SO_2 медленно нагревают до кипения, по охлаждении р-ра осаждается внутренняя соль S-2-аминофенилтиосерной к-ты (**XIII**), выход 88,8%, т. пл. 189—190° (разл.). Первая фаза этой р-ции (расщепление S — S-связи с образованием соответствующих тиофенола и СБ) обратима: нагревание до кипения суспензии 0,04 моля 2-аминотиофенола и 0,04 моля **XIII** в 150 *мл* воды ведет к **XII**, выход неочищ. 66%. К р-ру SO_2 в 125 *мл* воды в токе SO_2 прибавляют за 1,5 часа 10 *г* 2-аминотиофенола, пропускают SO_2 еще 1 час, смесь нагревают до кипения. По охлаждении из фильтрата выпадает **XIII**, выход 74,4%. В суспензию 0,03 моля $(C_6H_5S)_2$ (**XIV**) в р-ре 0,09 моля KOH в 65 *мл* CH_3OH и 2 *мл* воды пропускают воздух и SO_2, смесь кипятят 1 час, из остатка после выпаривания фильтрата и экстрагирования эфиром извлекают кипящим метанолом $C_6H_5SSO_3K$, выход 11%; эфирный экстракт содержит 81,5% взятого **XIV**. 2 *г* метабисульфита калия в 75 *мл* CH_3OH и 5 *мл* воды размешивают 45 мин. в токе N_2, прибавляют 0,09 моля тиофенола, кипятят смесь 5 час. в токе N_2 и получают **XIV**, выход 5 *г*. При эквимолярных (по 0,09 моля) соотношениях тиофенола к $KHSO_3$ образуется **XIV**, выход 65,2% и $C_6H_5SSO_3K$, выход 5,4%. Суспензию 0,03 моля 2-тионафтола и 5,7 *г* **XI** в 75 *мл* CH_3OH и 5 *мл* воды кипятят 2 часа, разбавляют 50 *мл* CH_3OH; получают *бис*-(2-нафтил)-дисульфид, выход 87,5%. С. М.

25648. Некоторые серусодержащие ароматические амидоксимы. Леандри, Майоли (Su alcune amidossime solforate aromatiche. Leandri G., Maioli L.), Boll. scient. Fac. chim. industr. Bologna, 1955, **13**, № 2, 57—58 (итал.)

С целью получения бактерицидных препаратов против *Mycobacterium tubercolosis* были синтезированы ароматич. амидоксимы (**I**) общей ф-лы *п*-$R'C_6H_4$ — R — $C_6H_4C(=NOH)\ NH_2$-*п*, где R = S или SO_2. Синтез производился по описанному способу (Tiemann, Kruger, Ber., 1884, **17**, 1685) действием NH_2OH в водно-спирт. среде на нитрилы, которые получались по р-ции Зандмейера или по схеме: к-та → хлорангидрид → амид → → нитрил. Синтезированы **I** (приведены R, R', т. пл. в °C): S, H, 125 (из сп.); S, Cl, 159 (из сп.); S, NO_2, 164 (из бзл.); S, $C(=NOH)NH_2$, 200 (из водн. диоксана); SO_2, H, 171 (из сп.); SO_2, Cl, 200 (из сп.); SO_2, NO_2, 199 (из водн. диоксана); SO_2, $C(=NOH)NH_2$, 214 (из водн. диоксана). Синтезированы также промежуточные соединения общей ф-лы *п*-RC_6H_4 — S — C_6H_4R'-*п* (приведены R, R', т. пл. в °C): H, CN, т. кип. 169—170/2 *мм*; Cl, COOH, 206—207 (из водн. сп.), Cl, COCl, 56—58 (из петр. эф.); Cl, $CONH_2$, 187—188 (из водн. диоксана); Cl, CN, 88 (из сп.); NO_2, COOH, 235—236 (из сп.); NO_2, COCl, 125—126 (из лигр.); NO_2, $CONH_2$, 182—183 (из водн. сп.); NO_2, CN, 148—149 (из сп.) и сульфоны общей ф-лы *п*-RC_6H_4 — SO_2 — C_6H_4R'-*п* (показатели те же): Cl, COCl, 124—125 (из лигр.); Cl, $CONH_2$, 235 (из сп.); Cl, CN, 169 (из сп.); NO_2, COCl, 152—153 (из бзл.); NO_2, $CONH_2$, 229—230 (из сп.). Н. С.

25649. Распад хлорангидридов *п*-толуолсульфонил-α-аминокислот в щелочной среде. Бичам (The alkaline degradation of toluene *p*-sulphonyl-α-amino-acid chlorides. Beecham A. F.), Chemistry and Industry, 1955, № 35, 1120—1121 (англ.)

Изучен распад *п*-$CH_3C_6H_4SO_2NHCRR'COCl$ (**I**) в щел. среде. При добавлении твердого тозил-L-лейцилхлорида (**II**) т. пл. 84—85° (разл.) к холодному р-ру диглицилглицина, содержащему 2 *экв* NaOH, происходит растворение **II** с выделением CO и $(CH_3)_2CHCH_2CHO$. При подкислении р-ра выделяется толуол-*п*-сульфамид (**III**). Аналогичные результаты получены при добавлении **I** к водн. р-ру NaOH или $Ba(OH)_2$. Тозилглицилхлорид, т. пл. 81—84°, в р-ре NaOH образует тозилглицин и небольшое кол-во CO. Хлорангидриды тозилированных аминокислот (DL-аланина, т. пл. 93—94° (разл.), DL-α-амино-*н*-масляной к-ты, т. пл. 56—57°, DL-валина, т. пл. 73—75° (разл.) и DL-норлейцина, т. пл. 70—72°) реагируют аналогично **II** с образованием **III**, CO и соответствующего альдегида; хлорангидрид тозил-DL-α-аминоизомасляной к-ты, т. пл.

87—88° (разл.), дает **III**, CO и ацетон; из хлорангидрида же тозил-L-пролила регенерируется тозил-L-пролин. Превращение **I**, чувствительных к NaOH, проводят в водн. р-ре Na_2CO_3 ($NaHCO_3$ не эффективен). Обработка **I** спирт. щелочью ускоряет выделение CO. С водн. р-рами NH_3 **I** реагируют нормально, образуя амиды с хорошими выходами. Предложен вероятный механизм превращения **I** в **III**. Азиды тозил-α-аминокислот распадаются подобно **I**. Е. Р.

25650. Синтез 4-амино-2'-алкилсульфонилбензойных кислот и их туберкулостатическая активность. Ш и Цзя-чжун, Янь Синь-хэ (4-氨基-2-烷磺醯苯甲酸的合成及其對於結核桿菌的抑制性能。施嘉鍾，嚴樂和), 化學學報, Хуасюэ сюэбао, Acta chim. sinica, 1955, **21**, № 2, 115—121 (кит.; рез. англ.)

Получены *о*-$(RSO_2)C_6H_3$(*n*-NH_2)COOH (**I**) (здесь и далее **а** $R = CH_3$, **б** $R = C_2H_5$, **в** $R = C_3H_7$) по схеме: *о*-$NH_2C_6H_3$(*n*-NO_2)CH_3 $\xrightarrow{Cu(SCN)_2}$ *о*-$(NCS)C_6H_3$(*n*-NO_2)CH_3 $\xrightarrow{RJ}$ *о*-$(RS)C_6H_3$(*n*-NO_2)CH_3(**II**) → *о*-$(RSO_2)C_6H_3$(*n*-NO_2)COOH (**III**) $\xrightarrow{Sn+HCl}$ **I**. Синтезированные **I** in vitro значительно менее активны, чем ПАСК. Ниже перечисляются новые в-ва, выход в % и т. пл. в °C; **Iа**, 87,8, 198—199; **Iб**, 78,4, 182—184; **Iв**, 58,1, 153—154; **IIа**, 77,8, 80—81; **IIб**, 76,1, 41—42; **IIв**, 80,6, 43—44; **IIIа**, 44,8, 214—216; **IIIв**, 23,2, 190—191. Я. К.

25651. Реакции некоторых ароматических ацетиленовых спиртов. Хеннион, Флек (Reactions of some aromatic acetylenic carbinols. Hennion G. F., Fleck B. Raymond), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 12, 3253—3258 (англ.)

С целью изучения перегруппировки, известной для некоторых производных стероидов (см. РЖХим, 1955, 9583), исследована гидратация 9-этинилфлуоренола-9 (**I**), этинилдифенил- и метилэтинилфенилкарбинола (**II**, **III**). В водн. CH_3OH с $HgSO_4$ и H_2SO_4 **I** дает 9-ацетилфлуоренол-9 (**IV**) (строение доказано окислением и бекмановской перегруппировкой оксимов) и небольшое кол-во 9-метокси-9-ацетилфлуорена (**V**); непосредственно **IV** не удалось перевести в **V**, на основании чего авторы полагают, что этерификация предшествует гидратации. Последнее подтверждается также тем, что **I** в подкисленном CH_3OH образует метиловый эфир, который при гидратации переходит в **V**. В тех же условиях 9-этокси-9-этинилфлуорен (**VI**) получается с очень малым выходом, тогда как ацетат **I** легко переходит в **VI**. Ацетат **I** получен действием на **I** смесью лед. CH_3COOH, $(CH_3CO)_2O$ и эфирата BF_3 или смесью $(CH_3CO)_2O$ и H_2SO_4. В присутствии оснований **I** дает флуоренол-9 (**VII**). При кипячении с подкисленным спиртом **I** претерпевает перегруппировку Мейера — Шустера с образованием флуоренилиденацетальдегида (**VIII**) и небольшого кол-ва **VI**. В результате аналогичной перегруппировки **I** с конц. HCl в эфир. р-ре получен 9-хлорвинилиденфлуорен (**IX**). **II** и **III** не гидратируются в условиях гидратации **I**, в случае **III** получено лишь небольшое кол-во его метилового эфира. Увеличение кислотности среды или продолжительности р-ции способствовало перегруппировке **II** с образованием β,β-дифенилакролеина (**X**); при кипячении **II** с подкисленным спиртом выход **X** 78%. Гидратация **II** осуществлена в CH_3COOH в присутствии $Hg(OCOCH_3)_2$, полученный ацетат дифенилацетилкарбинола (**XI**) гидролизован в дифенилацетилкарбинол (**XII**), который переходит обратно в **XI** при обработке лед. CH_3COOH, $(CH_3CO)_2O$ и BF_3 или $(CH_3CO)_2O$ в присутствии конц. H_2SO_4. **III** и его метиловый эфир гидратируются в водном, подкисленном CH_3OH в присутствии HgO с образованием метилацетилфенилкарбинола (**XIII**) и 2-метокси-2-фенилбутанона-3 (**XIV**) соответственно. Строение **XIV** доказано перегруппировкой оксима по Бекману. **XIII** претерпевает перегруппировку при кипячении в диоксане в присутствии к-ты, в результате которой с плохим выходом был выделен β-метилкоричный альдегид (**XV**). Гидратация **III** в лед. CH_3COOH в присутствии HgO и BF_3 дает ацетат **XIII**. **I**, т. пл. 107—108°, выход 87,4%, и **II**, т. пл. 48,5—49,5°, выход 81%, получены действием $NaC \equiv CH$ в жидком NH_3 на флуоренон (**XVI**) и бензофенон соответственно. 10,3 *г* **I** в 50 *мл* CH_3OH добавляют 2 часа при 55° к смеси 1 *г* конц. H_2SO_4, 2 *мл* воды, 50 *мл* CH_3OH и 1 *г* $HgSO_4$ (в конце первого часа добавляют еще 0,5 *г* $HgSO_4$), добавляют еще 0,5 *г* $HgSO_4$ и 5 *мл* воды и нагревают еще 2 часа, фильтруют, разбавляют 400 *мл* насыщ. р-ра NaCl, получают **IV**, выход 84%, т. пл. 105,5—106,5° (из петр. эф. и CCl_4); оксим, т. пл. 210—211°; семикарбазон, т. пл. 213—215° (разл.). Действием на **IV** $(CH_3CO)_2O$ в присутствии 1 капли конц. H_2SO_4 получают ацетат **IV** (**XVII**), т. пл. 96—97° (из водн. сп.). 1,5 *г* **IV** окисляют 5 *г* $Na_2Cr_2O_7$ в 6 *мл* H_2SO_4 и 14 *мл* воды, получают 0,65 *г* **XVI**, т. пл. 82—83° (из водн. сп.). **XVI** получен также при перегруппировке 1 *г* оксима **IV** под действием 5 *мл* $SOCl_2$ в 25 *мл* абс. эфира, выход 0,65 *г*. К 0,5 *г* **IV** в 5 *мл* CH_3OH добавляют 0,25 *г* KOH в 5 *мл* CH_3OH, оставляют на 2 часа, нагревают при ~100° 15 мин. и разбавляют 10 *мл* горячей воды, получают 0,33 *г* **VII**, т. пл. 150—152° (из водн. сп.); ацетат (при действии $(CH_3CO)_2O$ в пиридине), т. пл. 69—70°. К р-ру 1,7 *г* **IV** в 10 *мл* лед. CH_3COOH и 0,5 *мл* $(CH_3CO)_2O$ добавляют 10 *мл* лед. CH_3COOH, содержащих 3 капли эфирата BF_3, оставляют на 24 часа, разбавляют 100 *мл* ледяной воды, получают 1,6 *г* **XVII**, который при нагревании в водн. CH_3OH в присутствии H_2SO_4 дает **IV**. К 2 *г* **I** в 15 *мл* CH_3OH добавляют 10 *мл* CH_3OH, содержащих 2 капли конц. H_2SO_4, оставляют на 15 час., выливают в р-р 2 *г* K_2CO_3 в 50 *мл* воды и получают 0,9 *г* 9-метокси-9-этинилфлуорена (**XVIII**), т. пл. 125—126° (возгонка). 0,2 *г* $HgSO_4$ добавляют к р-ру 0,5 *г* **XVIII** в 15 *мл* CH_3OH, оставляют на 19 час., нагревают 10 мин. при ~100°, разбавляют ~10 *мл* горячей воды, фильтруют, разбавляют еще 10 *мл* воды, получают 0,45 *г* **V**, т. пл. 131—132° (из водн. сп., затем петр. эф.). К 0,35 *г* KOH в 3 *мл* CH_3OH добавляют 0,25 *г* **V** в 4 *мл* CH_3OH, кипятят 2 часа, разбавляют водой и получают 0,15 *г* метилового эфира **VII**, т. пл. 42—43° (из водн. сп.). **I** ацетилируют 10 *мл* $(CH_3CO)_2O$ в присутствии пиридина и получают 2,02 *г* ацетата **I** (**XIX**), т. пл. 130—131° (из CCl_4 и петр. эф.). Смесь 0,5 *г* **XIX**, 20 *мл* абс. спирта, содержащую следы конц. H_2SO_4, оставляют на 20 час. выливают в р-р 1 *г* K_2CO_3 в 75 *мл* воды и получают 0,29 *г* **VI**, т. пл. 122—123° (из петр. эф.). Смесь 3 *г* конц. H_2SO_4, 5 *мл* воды, 75 *мл* спирта и 2,06 *г* **I** умеренно нагревают 20 мин., приливают 25 *мл* спирта, нагревают еще 20 час., добавляют 100 *мл* 5%-ного р-ра K_2CO_3 и получают 1,25 *г* **VIII**, т. пл. 116,5—117,5° (из сп., затем из петр. эф.). Из маточного спирт. р-ра получают после обработки насыщ. р-ром $NaHSO_3$ 0,1 *г* **VI**. Для доказательства строения **VIII** переводят в флуоренилиденуксусную к-ту, т. пл. 226—228° (Delepine, Bonnet, C. r. Acad. sci, 1909, **149**, 39). К 25,8 *г* **I** в 100 *мл* абс. эфира добавляют 0,5 *г* пиридина и по каплям 18 *г* $SOCl_2$ в 25 *мл* абс. эфира (т-ра смеси 28—30°), перемешивают 1 час и получают 10,5 *г* **IX**, т. пл. 223—225° (разл., из метилцеллосольва); дан ИК-спектр (полосы при 5,15 и 5,25 μ — алленовая система) и УФ-спектр. **IX** получен также обработкой 16 час. 5 *г* **I** 15 *мл* конц. HCl в 30 *мл* эфира, выход 83%. Для доказательства строения 1,5 *г* **IX** окисляют 5 *г* $Na_2Cr_2O_7$ в 20 *мл* лед. CH_3COOH. 10 *г* **II** в 25 *мл* спирта прибавляют 30 мин. в кипящую смесь 50 *мл* спирта, 15 *мл* воды и 5 *г* конц.

H_2SO_4, кипятят 15 мин., выливают в 250 *мл* ледяной воды и охлаждают, получают 7,8 *г* **X**, т. пл. 44,5—45,5°; семикарбазон, т. пл. 214—214,5°. Строение **X** подтверждают окислением Ag_2O в β,β-дифенилакриловую к-ту, т. пл. 159—160°. К 4,16 *г* **II** в 25 *мл* лед. CH_3COOH и 1 *мл* $(CH_3CO)_2O$ добавляют 7 *г* $Hg(OCOCH_3)_2$, оставляют на 16 час., насыщают H_2S, оставляют на 3 часа, фильтруют через норит А, промывают 10 *мл* горячей лед. CH_3COOH, фильтрат выливают в 100 *мл* воды, оставляют на 2 часа и извлекают 150 *мл* смеси эфира с петр. эфиром (1 : 6) и 50 *мл* эфира. Вытяжки упаривают до 100 *мл*, хроматографируют на Al_2O_3, вымывают смесью эфира и петр. эфира (1 : 4), получают **XI**, выход 58%, т.пл. 52,5—53° (петр. эф.+CCl_4). 1,3 *г* **XI** в 15 *мл* 5%-ного KOH в CH_3OH оставляют на 2 часа, фильтруют, разбавляют водой, получают **XII**, выход 91%, т. пл. 66—67° (лигр.+CCl_4); оксим, т. пл. 158,5—160°. К 21,9 *г* **III** в 40 *мл* CH_3OH прибавляют смесь 10 *мл* CH_3OH, 1 *г* конц. H_2SO_4 и 5 *мл* воды, нагревают 1,5 часа, выливают в 100 *мл* насыщ. р-ра NaCl, извлекают эфиром, вытяжки промывают 100 *мл* насыщ. р-ра NaCl, содержащего 5 *г* Na_2CO_3 и затем водой, получают метиловый эфир **III** (**XX**), выход 85%, т. кип. 62—63°/3 *мм*, n_D^{25} 1,5059, d^{25} 0,9173. К 1 *г* конц. H_2SO_4 в 25 *мл* CH_3OH присыпают 1 *г* красной HgO, нагревают до 55° и приливают 45 мин. 24 *г* **XX** в 25 *мл* CH_3OH, добавляют еще 2 порции по 0,5 *г* HgO в середине и в конце добавления р-ра, нагревают 2 часа при 55°, добавляют 10 *мл* воды, фильтруют в 100 *мл* насыщ. р-ра NaCl и 200 *мл* эфира извлекают **XIV**, выход 81%, т. кип. 89—90°/3 *мм*, n_D^{25} 1,5041, d^{25} 1,0305; оксим, т. пл. 66,5—67,5° (из водн. сп.); семикарбазон, т. пл. 164—165° (из водн. сп.). Из 20 *г* **III** в смеси 1 *г* конц. H_2SO_4, 7 *мл* воды, 100 *мл* CH_3OH с 1 *г* красной HgO аналогично получают **XIII**, выход 81%, т. кип. 99—100°/3 *мм*, n_D^{25} 1,5215, d^{25} 1,0764; оксим, т. пл. 105,5—106,5° (из водн. сп.); семикарбазон, т. пл. 183—184°. 1 *г* **XIII** ацетилируют $(CH_3CO)_2O$ в присутствии конц. H_2SO_4 и затем нагреванием с $NH_2NHCONH_2 \cdot HCl$ в присутствии CH_3COONa в водн. спирте превращают в семикарбазон ацетата **XIII**, т. пл. 182,5—183° (быстрое нагревание). 0,2 *г* красной HgO добавляют к р-ру 1 *г* **III**, 0,5 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 3 капель эфирата BF_3 в 10 *мл* лед. CH_3COOH; через 24 часа выливают в 50 *мл* воды, извлекают 50 *мл* эфира, после обработки, аналогичной предыдущей, получают 0,35 *г* семикарбазона ацетата **XIII**. 5 *г* **III**, 60 *мл* диоксана, 20 *мл* воды и 10 *г* конц. H_2SO_4 кипятят 45 мин., выливают в 50 *мл* воды и извлекают 100 *мл* эфира, вытяжки промывают водой и 40%-ным $NaHSO_3$ (2×50 *мл*). К бисульфитному р-ру добавляют 40%-ный KOH до щел. р-ции, извлекают 100 *мл* эфира и получают 0,85 *г* масла, которое в 8 *мл* спирта переводят в семикарбазон **XV** по предыдущему, выход 0,7 *г*, т. пл. 205—207° (из водн. сп.). Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 18645. М. Р.

25652. Хлорирование 2-ацетамидофлуорена. Белл, Гибсон (The chlorination of 2-acetamidofluorene. Bell F., Gibson J. A.), J. Chem. Soc., 1955, Oct., 3560—3562 (англ.)

При хлорировании 2-ацетамидофлуорена (**I**) образуется 2-ацетамидо-3-хлорфлуорен (**II**), строение которого подтверждено окислением в 2-ацетамидо-3-хлорфлуоренон (**III**) с дальнейшим гидролизом и дезаминированием в 3-хлорфлуоренон (**IV**), синтезированный также и другими путями исходя из 2-амино-4-хлорбензофенона (**V**) или 2-амидо-5-хлордифенила (**VI**). Для сравнения получен 1-хлорфлуоренон (**VII**). В р-р 5 *г* **I** в 150 *мл* $CHCl_3$ пропускают Cl_2, разб. CO_2, при упаривании фильтрата выделяется неочищ. **II**, выход 2,5 *г*, т. пл. 204°. **II** кипятят с C_2H_5OH-HCl и получают 2-амино-3-хлорфлуорен (**VIII**), т. пл. 131° (из водн. сп.), при обработке **VIII** C_2H_5OH-H_2SO_4-$NaNO_2$ образуется 3-хлорфлуорен, выделен перегонкой с паром, т. пл. 95° (из CH_3OH). 1 *г* **II** в 10 *мл* CH_3COOH и р-р 5 *г* $Na_2Cr_2O_7$ в миним. кол-ве воды нагревают 2 часа, из фильтрата выделено 0,5 *г* **III**, т. пл. 260° (из CH_3COOH). Смесь 1 *г* **III**, 25 *мл* спирта и 5 *мл* HCl (к-ты) кипятят 2,5 часа, из осадка действием р-ра NH_4OH выделено 0,2 *г* неочищ. 2-аминодихлорфлуоренона (за счет загрязнений в **II**), т. пл. 238—239°, из фильтрата получено 0,3 *г* 2-амино-3-хлорфлуоренона, т. пл. 189° (из сп.) и после дезаминирования последнего — **IV**, т. пл. 159° (из CH_3COOH). Смесь 13,6 *г* [*n*-$CH_3C_6H_4SO_2NH$] C_6H_4COOH-*o*, 140 *мл* C_6H_5Cl и 11 *г* PCl_5 перемешивают 30 мин. при 50°, добавляют при 25° 27 *г* $AlCl_3$ и нагревают 6 час. при 110°, выливают на лед, отгоняют с паром C_6H_5Cl и после нагревания 3 часа с 100 *мл* H_2SO_4 выделяют **V**, т. пл. 102° (из водн. сп.). Р-р сульфата диазония из **V** нагревают 20 мин. и отделяют осадок **IV**. В р-р 13 *г* 2-ацетамидодифенила в 100 *мл* $CHCl_3$ пропускают Cl_2, фильтрат упаривают и выделяют 11,7 *г* 2-ацетамидо-5-хлордифенила, т. пл. 120—121° (из водн. сп.), и после омыления (130 *мл* спирта + 15 *мл* конц. HCl, нагревание 3 часа),— **VI**, выход 7,2 *г*, т. пл. 51° (из CH_3OH). К диазораствору из 7 *г* **VI**, прибавляют водн. р-р 13 *г* $CuSO_4$, 13 *г* KCN и 10 *г* Na_2CO_3, из осадка экстрагируют спиртом 3,8 *г* 2-циан-5-хлордифенила, т. пл. 100° (из сп.), последний (3,5 *г*) омылен (нагревание 7 час., 40 *мл* 10%-ного р-ра NaOH в этиленгликоле) в 5-хлордифенилкарбоновую-2 к-ту, выход 2 *г*, т. пл. 152° (из водн. сп.), которая при действии H_2SO_4 циклизуется в **IV**. Действием $SOCl_2$ на флуоренонкарбоновую-1 к-ту получен ее хлорангидрид, к р-ру которого в C_6H_6 прибавляют 5 *г* NaN_3, смесь нагревают 8 час., прибавляют 25 *мл* 3 н. NaOH и нагревают еще 2 часа, получен 1-аминофлуоренон, выход 1,1 *г*, т. пл. 109°, который диазотируют, прибавляют Cu_2Cl_2 и нагревают, выделено 0,7 *г* **VII**, т. пл. 140° (из сп.). Я. К.

25653. Синтез метильных гомологов нафтолов и диоксинафталинов. Бyу Хой, Лави (A synthesis of methyl homologues of naphthols and dihydrooxynaphthalenes. Buu-Hoi Ng. Ph., Lavit Denise), J. Chem. Soc., 1955, Aug., 2776—2779 (англ.)

Для изучения физиологич. активности производных нафталина разработан метод метилирования нафтолов и диоксинафталинов путем формилирования соответствующего метилового эфира, восстановления полученного альдегида по Кижнеру и деметилирования. К смеси 90 *г* 1-метоксинафталина (**I**) и 47 *г* диметилформамида (**II**) (или метилформанилида) добавляют порциями 105 *г* $POCl_3$, нагревают при ~100° 3 часа, обрабатывают конц. р-ром CH_3COONa, экстрагируют C_6H_6 и получают 4-метоксинафталинальдегид-1 (**III**), выход 86 *г*, т. кип. 205—206°/16 *мм*; тиосемикарбазон (ТСК), т. пл. 258° (из *н*-C_3H_7OH); 4-оксо-Δ^2-тиазолинил-2-гидразон (ОТГ), т. пл. 278° (из CH_3COOH); изоникотиноилгидразон, т. пл. 246° (из толуола). Нагревают 83 *г* **III**, 40 *г* 95%-ного $N_2H_4 \cdot H_2O$ и 500 *мл* диэтиленгликоля (**IV**) при 100° 5 мин., по охлаждении добавляют 30 *г* KOH, кипятят до прекращения выделения N_2 (45 мин.), разбавляют водой, экстрагируют C_6H_6 и получают 1-метокси-4-метилнафталин (**V**), выход 69,5 *г*, т. кип. 154—155°/15 *мм*. Кипятят 34 *г* **V** и 105 *г* $C_5H_5N \cdot HCl$ 30 мин., экстрагируют $CHCl_3$ и получают 4-метилнафтол-1 (**VI**), выход 20 *г*, т. кип. 165—167°/13 *мм*, т. пл. 85° (из лигр.); пикрат, т. пл. 179° (из сп.). Аналогично, из 2-метоксинафталинальдегида-1 получают 2-метокси-1-метилнафталин, выход 80%, т. пл. 41°, а из него 1-метилнафтол-2, выход

90%, т. пл. 110—111°; из 69 *г* **V**, 38 *г* **II** и 70 *г* $POCl_3$ — 1-метокси-4-метилнафталинальдегид (**VII**), выход 18 *г*, т. кип. 185—186°/12 *мм*, т. пл. 90° (из сп.); ТСК, т. пл. 266° (из CH_3COOH); ОТГ, т. пл. 299—300° (из CH_3COOH); из 10 *г* **VII**, 5 *г* $N_2H_4 \cdot H_2O$, 150 *мл* **IV** и 5 *г* КОН — 1-метокси-2,4-диметилнафталин, выход 6 *г*, т. кип. 150—151°/12 *мм*, n_D^{23} 1,6055, и 2,4-диметилнафтол, выход 92%, т. пл. 82—83° (из лигр.); пикрат, т. пл. 144° (из сп.). Нагревают 9 час. при ~ 100° 53 *г* 2,7-диметоксинафталина, 27,5 *г* **II**, 49 *г* $POCl_3$ и 50 *мл* безводн. толуола и затем еще 30 мин. с конц. р-ром CH_3COONa, экстрагируют C_6H_6 и получают 2,7-диметоксинафталинальдегид-1 (**VIII**), выход 50 *г*, т. кип. 230—231°/20 *мм*, т. пл. 98° (из сп.); ТСК, т. пл. 183° (из CH_3COOH); ОТГ, т. пл. 266° (из CH_3COOH). Аналогично **V** из 37 *г* **VIII**, 16 *г* $N_2H_4 \cdot H_2O$, 300 *мл* **IV** и 16 *г* КОН получают 2,3-диметокси-1-метилнафталин (**IX**), выход 31 *г*, т. кип. 178—179°/12 *мм*, т. пл. 58° (из сп.); пикрат, т. пл. 106° (из сп.), и 2,7-диокси-1-метилнафталин, т. пл. 150° (из толуола); пикрат, т. пл. 169° (из CH_3OH). Из 27,5 *г* **IX**, 12,5 *г* **II**, 23,5 *г* $POCl_3$ в 25 *мл* толуола получают 2,7-диметокси-8-метилнафталинальдегид-1, выход 26%, т. кип. 232—233°/14 *мм*, т. пл. 96° (из сп.); из 20 *г* последнего, 10 *г* $N_2H_4 \cdot H_2O$, 10 *г* КОН в **IV** — 2,7-диметокси-1,8-диметилнафталин (**X**), выход 14 *г*, т. кип. 199—200°/16 *мм*, т. пл. 101° (из сп.); пикрат, т. пл. 118° (из сп.); из 5 *г* **X** и 30 *г* $C_5H_5N \cdot HCl$ — 2,7-диокси-1,8-диметилнафталин, т. пл. 151—152° (из толуола); из 34,5 *г* 2,6-диметоксинафталина, 17,5 *г* **II**, 32 *г* $POCl_3$ в 25 *мл* толуола — 2,6-диметоксинафталинальдегид-1 (**XI**), выход 32 *г*, т. кип. 223—225°/15 *мм*, т. пл. 90° (из сп.); ТСК, т. пл. 215° (из сп.), ОТГ, т. пл. 274° (из CH_3COOH); из 27 *г* **XI**, 12 *г* $N_2H_4 \cdot H_2O$, 12 *г* КОН в **IV** — 2,6-диметокси-1-метилнафталин (**XII**), выход 22,1 *г*, т. кип. 185°/15 *мм*, т. пл. 109° (из сп.); пикрат, т. пл. 123° (из бзл.); из 3 *г* **XII** и 20 *г* $C_5H_5N \cdot HCl$ — 2,6-диокси-1-метилнафталин (**XIII**), выход 2,1 *г*, т. пл. 206° (из толуола); из 16 *г* **XII**, 7,5 *г* **II**, 14 *г* $POCl_3$ в 10 *мл* толуола — 2,6-диметокси-5-метилнафталинальдегид-1 (**XIV**), выход 13,8 *г*, т. кип. 236—237°/15 *мм*, т. пл. 165° (из сп.), ТСК, т. пл. 240—241° (из CH_3COOH); из 9,5 *г* **XIV**, 4 *г* $N_2H_4 \cdot H_2O$, 200 *мл* **IV** и 4 *г* КОН — 2,6-диметокси-1,5-диметилнафталин, выход 7,5 *г*, т. кип. 199—200°/17 *мм*, т. пл. 183° (из сп.); пикрат, т. пл. 133° (из бзл.), и затем 2,6-диокси-1,5-диметилнафталин, т. пл. 298° (из CH_3COOH). Кипятят 10 мин. р-р 1 *г* **VI** и 1,4 *г* 2,3-дихлорнафтохинона (**XV**) в 15 *мл* безводн. C_5H_5N, по охлаждении разбавляют спиртом и получают (**XVI**), т. пл. 275° (из $C_6H_5NO_2$). Аналогично из 1 *г* **XIII**, 12 *мл* C_5H_5N и **XV** получают (**XVII**), т. пл. 233—234° (разл.; из $C_6H_5NO_2$). ТСК **III** замедляет развитие саркомы у мышей (ежедневная доза 250 *мг/кг*), и при конц. 1 : 10^{-4} in vitro активен против *Mycobacterium tubirculosis*. Р. Ж.

25654. 1-фенилнафталины. **Баддар, Фахим, Флейфель** (1-phenylnaphthalenes. Baddar F. G., Fahim H. A., Fleifel A. M.), J. Chem. Soc., 1955, Sept., 3302—3303 (англ.)

Вопреки имеющимся данным (Mitter, De, J. Indian Chem. Soc., 1939, **16**, 199) при конденсации метилянтарного ангидрида (**I**) с анизолом (**II**) в $C_6H_5NO_2$, содержащем $AlCl_3$, образуется смесь β-*n*-метоксибензоил-α-метилпропионовой к-ты (**III**) и β-*n*-метоксибензоилмасляной к-ты (**IV**) (13 : 1). При замене $C_6H_5NO_2$ тетрахлорэтаном отношение **III** : **IV** = 3 : 1. При р-ции 7-метокси-2-метилтетралона-1 (**V**) с *o*-$CH_3OC_6H_4MgJ$ (**VI**) образуется 3,4-дигидро-7-метокси-1-*o*-метоксифенил-2-метилнафталин (**VII**), дегидрированный в 7-метокси-1-*o*-метоксифенил-2-метилнафталин (**VIII**). Аналогично из 2,7-диметилтетралона и C_6H_5MgJ, *n*-$CH_3C_6H_4MgJ$ или *м*-$CH_3C_6H_4MgJ$ получены третичные спирты и после дегидратации 3,4-дигидро-2,7-диметилпроизводные 1-фенил-(**IX**), 1-*n*-толил (**X**) и 1-*м*-толил (**XI**)-нафталина и после их дегидрирования 2,7-диметилпроизводные 1-фенил-(**XII**), 1-*n*-толил-(**XIII**) и 1-*м*-толил-(**XIV**)-нафталина. 2-метокси-1-*o*-метоксифенилнафталин (**XV**) получен декарбоксилированием 1-(5-карбокси-2-метоксифенил)-2-метоксинафталина (**XVI**). Из 11,4 *г* **I**, 10 *г* **II** и 26,7 *г* $AlCl_3$ в 70 *мл* $C_6H_5NO_2$ получено 15 *г* смеси **III** и **IV**, т. пл. **III** 145—146° (из лед. CH_3COOH); из маточного р-ра после упаривания в вакууме получен семикарбазон **IV**, т. пл. 179—180° (из сп.). К эфир. р-ру **VI** (из 14,1 *г* *o*-$CH_3OC_6H_4J$) прибавляют постепенно р-р 3,8 *г* **V**, смесь нагревают 20 час., выход **VII** 56%, т. кип. 186—190°/6 *мм*, т. пл. 57—58° (из сп.); **VIII**, выход 40%, т. кип. 225—235°/10 *мм*, т. пл. 68—69° (из водн. CH_3OH). Аналогично получены следующие в-ва (перечисляются в-во, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, n_D^{30}): **IX**, 53, 182—184/7, > 1,7; **X**, 66, 190—192/7, > 1,7; **XI**, 40, 166—170/7, 1,5951; **XII**,—, 230—235/10, 1,657; **XIII**, —, 215—220/10, > 1,7; **XIV**, 40, 220—230/7, > 1,7. Конденсацией *м*-J-*n*-$CH_3OC_6H_3$-$COOCH_3$ с 1-иод-2-метоксинафталином в присутствии Cu-бронзы (5,5 часа, 230—235°) получена растворимая в C_6H_6 **XVI**, т. пл. 243—244° (из CH_3OH); метиловый эфир, т. пл. 179—180° (из CH_3OH); кроме того, при этом получается растворимая в C_6H_6 к-та, которая при метилировании превращается в диметиловый эфир 2,2'-диметоксидифенилдикарбоновой-5,5 к-ты, т. пл. 169—170°. Нагревают 0,5 *г* **XVI** в 5 *мл* хинолина с 0,4 *г* Cu-бронзы (2 часа, 210°), получено 0,25 *г* **XV**, т. кип. 220—230°/6 *мм*, т. пл. 97—98° (из CH_3OH). Я. К.

25655. Соединения с потенциальной активностью против облучения летальными дозами. IV. Кетоны — производные α- и β-нафтолов. Исправление литературных данных. **Бyу Хой, Лави** (Compounds with potential activity against lethal radiations. IV. Ketones derived from α- and β-naphtol. A revision of the literature. Buu-Hoi Hg. Ph., Lavit Denise), J. Organ. Chem., 1955, **20**, № 7, 823—828 (англ.)

В развитие исследований в области соединений, обладающих потенциальной активностью против лучевой болезни, синтезированы 4-ацилнафтолы-1 (**Iа — ж**), где ацил—лауроил (а), пальмитоил (б), стеароил (в), фенилацетил (г), *н*-капроил (д), *н*-деканоил (е), гексагидробензоил (ж), деметилированием соответствующих 4-ацил-1-метоксинафталинов (**IIа — ж**), синтезированных по Фриделю—Крафтсу из 1-метоксинафталина (**III**) и соответствующих ацилхлоридов. Аналогично получены 2-бром-4-фенилацетилнафтол-1 (**IV**) и 1-стеароилнафтол-2 (**V**). Показано, что соединения, описанные ранее как **Iа, б, в** и все их производные, **Iг**, **IV**, **V**, этиловый эфир 1-стеароил-2-нафтоксиуксусной к-ты и 2-карбэтокси-3-*н*-гептадецил-β-нафтокумарон (Desai, Waravdekar, Proc. Indian Acad. Sci., 1946, **23A**, 341; 1946, **24A**, 338; Bhumgara и др., Proc. Indian Acad. Sci., 1947, **25A**, 359) не являются таковыми; при попытках повторения описанных синтезов получены исходные в-ва. Клайзеновской перегруппировкой 4-ацетил-1-аллилоксинафталина (**VI**) получен 4-ацетил-2-аллилнафтол-1 (**VII**). 4-Ацетилнафтол-1 (**VIII**) не реагирует с изатином, в то время как 2-ацетилнафтол-1 (**IX**) в тех же условиях дает 2-(1-окси-2-нафтил)-цинхониновую к-ту (**X**). К охлажд. р-ру 28 *г* **III** и 38,5 *г*

$C_{11}H_{23}COCl$ в 100 *мл* $C_6H_5NO_2$ постепенно добавляют 26 *г* $AlCl_3$, оставляют на 12 час. при 20°, выливают на лед, отгоняют с паром р-ритель и **III**, получают **IIа**, выход 85%, т. кип. 286—288°/13 *мм*, т. пл. 53° (из петр. эф.). Смесь 5 *г* **IIа** и 50 *г* $C_5H_5N \cdot HCl$ кипятят 2 часа, разбавляют водой и получают **Iа**, выход 1 *г*, т. пл. 88° (из лигр.). Аналогично из 14 *г* **III**, 24 *г* $C_{15}H_{31}COCl$ и 13 *г* $AlCl_3$ получают **IIб**, выход 27 *г*, т. кип. 315—317°/13 *мм*, т. пл. 68° (из петр. эф.); **Iб**, т. пл. 89° (из лигр.); из 5 *г* **III**, 9 *г* $C_{17}H_{35}COCl$ и 5 *г* $AlCl_3$ — **IIв**, выход 9 *г*, т. кип. 327—330°/14 *мм*, т. пл. 72—73° (из петр. эф.); **Iв**, выход 15%, т. пл. 90—91° (из циклогексана (**XI**)); деметилированием **IIг** получают **Iг**, т. пл. 186°. Смесь 2 *г* **IIг** и 1,5 *г* фенилгидразина нагревают при 150—160°, образующийся фенилгидразон кипятят с р-ром HCl в CH_3COOH и получают 2-(4-метокси-1-нафтил)-3-фенилиндол, выход 2 *г*, т. пл. 231° (из сп.). Из 12 *г* **III**, 10 *г* $C_5H_{11}COCl$ и 11 *г* $AlCl_3$ получают **IIд**, выход 14 *г*, т. кип. 237°/14 *мм*, т. пл. 38° (из петр. эф.), n_D^{27} 1,5983; семикарбазон, т. пл. 197° (из сп.); **Iд**, выход 50%, т. пл. 141° (из бзл.); из 11 *г* **III**, 13 *г* *н*-$C_9H_{19}COCl$ и 10,2 *г* $AlCl_3$ — **IIе**, выход 17 *г*, т. кип. 265°/13 *мм*, т. пл. 41° (из петр. эф.); **Iе**, выход 30%, т. пл. 89° (из **XI**); из 11 *г* **III**, 10 *г* $C_6H_{11}COCl$ и 10 *г* $AlCl_3$ — **IIж**, выход 12 *г*, т. кип. 255°/13 *мм*, т. пл. 95° (из сп.); **Iж**, выход 50%, т. пл. 184° (из CH_3COOH); из 11 *г* **III**, 17 *г* $C_{13}H_{27}COCl$ и 10 *г* $AlCl_3$ — 4-миристиноил-1-метоксинафталин, выход 21 *г*, т. кип. 300—302°/15 *мм*, т. пл. 66° (из лигр.). К р-ру 1,7 *г* **Iг** в 100 *мл* CH_3COOH и 40 *мл* воды постепенно добавляют р-р 1 *г* Br_2 в CH_3COOH и получают **IV**, выход 1,5 *г*, т. пл. 103° (из водн. CH_3COOH); аналогично из **Iд** получают 2-бром-4-капроилнафтол-1, т. пл. 65° (из лигр.). Из 9 *г* **VIII**, 7 *г* бромистого аллила и 2,5 *г* NaOH в спирте получают **VI**, выход 90%, т. пл. 68° (из лигр.). 2,7 *г* **VI** в 10 *мл* $C_6H_5N(CH_3)_2$ кипятят 12 час., выливают в разб. HCl и получают **VII**, выход 1,5 *г*, т. пл. 180° (из бзл.). Р-р 2 *г* **IX**, 1,7 *г* изатина и 2,4 *г* KOH в 15 *мл* спирта кипятят 3 дня, подкисляют водн. CH_3COOH и получают **X**, выход 0,5 *г*, т. пл. 302° (из бзл.). В смесь 25 *г* β-нафтола и 25 *г* стеариновой к-ты пропускают 3 часа при 80—85° BF_3, разбавляют водой и извлекают бензолом **V**, выход 30 *г*, т. кип. 310—312°/13 *мм*, т. пл. 64—65° (из петр. эф.), метиловый эфир, т. пл. 60—61° (из сп.). Сообщение III см. РЖХим, 1956, 6758.

Д. В.

25656. О некоторых производных 1,4-нафтохинона. Часть I. Малиновский (O pewnych pochodnych 1,4-naftochinonu. Malinowski Stanisław), Roczn. chem., 1955, **29**, № 1, 47—54 (польск.; рез. англ.)

С целью изыскания в-в, активных к туберкулезной палочке (ТП), действием диазотированных аминов на 2-метокси-1,4-нафтохинон (**I**) получены (перечисляются т. пл. в °С и активность к ТП in vitro в *мг* %): 2-метокси-3-(*п*-хлорфенил)-1,4-нафтохинон (**II**), 187, 3,9—7,8; 2-метокси-3-(*п*-нитрофенил)-1,4-нафтохинон (**III**), 204—206, 15—31; 2-метокси-3-(*п*-карбоксифенил)-1,4-нафтохинон (**IV**), 274—276, 15; 2-метокси-3-(*м*-окси-*п*-карбоксифенил)-1,4-нафтохинон (**V**), 188—190°; активность **I** 1,9—3,9. Из диазотированных анилина, анизидина и бензидина аналогичных соединений получить не удалось. Омылением 5%-ным р-ром NaOH из **II**—**V** получены соответствующие 2-оксипроизводные. Р-р 0,1 моля хлористого *п*-нитрофенилдиазония вливают в р-р 0,1 моля **I** в ацетоне (60°) и к смеси добавляют 3 *г* $CuCl_2$. Спустя 24 часа отсасывают **III**, выход 12,6 *г*.

Я. Д.

25657. Получение 4- и 5-*н*-алкокси-1-нафтойных и 6- и 7-*н*-алкокси-2-нафтойных кислот. Грей, Джонс (The preparation of 4-and 5-*n*-alkoxy-1-naphthoic and 6-and 7-*n*-alkoxy-2-naphthoic acids. Gray G. W., Jones Brynmor), J. Chem. Soc., 1954, Febr., 678—683 (англ.)

Для изучения влияния формы молекулы на мезоморфизм синтезирован ряд алкоксинафтойных к-т. 4-*н*-алкокси-1-нафтойные к-ты (**I**) получены алкилированием 1-нафтола (**II**), превращением полученных 1-*н*-алкоксинафталинов (**III**) через 1-*н*-алкокси-4-бромнафталины (**IV**) и карбоксилированием соответствующих магнийорганич. соединений или через 4-*н*-алкокси-1-нафтонитрилы (**V**). 5-*н*-алкокси-1-нафтойные к-ты (**VI**) синтезированы из 5-аминонафталинсульфокислоты-1 (**VII**) через 5-амино-1-нафтонитрил (**VIII**), 5-окси-1-нафтонитрил (**IX**) и 5-окси-1-нафтойную к-ту (**X**). 6-алкокси-2-нафтойные к-ты (**XI**) получены по схеме: 2-нафтол (**XII**) → 1,6-дибромнафтол-2 (**XIII**) → → 6-бромнафтол-2 (**XIV**) → 2-бром-6-метоксинафталин → → (**XV**) → 6-метокси-2-нафтойная к-та (**XVI**) → 6-окси-2-нафтойная к-та (**XVII**) → **XI** либо: **XV** → 2-ацетил-6-метоксинафталин (**XVIII**) → **XVI** → **XVII** → **XI**. 7-*н*-алкокси-2-нафтойные к-ты (**XIX**) получают по схеме: 7-аминонафталинсульфокислота-2 (**XX**) → 7-амино-2-нафтонитрил (**XXI**) → 7-окси-2-нафтонитрил (**XXII**) → →7-окси-2-нафтойная к-та (**XXIII**) → **XIX**. Кипячением **II** 8 час. бромистым или иодистым алкилом со спирт. C_2H_5ONa получены с выходом 65—75% следующие **III** (даны алкил, т. кип. в °С/*мм* и т. пл. в °С): метил, 134/13, —; этил, 152/17, 5; пропил, 143/3,—; бутил, 160/4, 19,5; амил, 173/6, 29,5; гексил, 166/4, —3; гептил, 171/5, —; октил, 189/5,—; нонил, 185/4, —; децил, 212/4, —; додецил, 227/3, —; гексадецил, 258/1, 31; октадецил, 236/0,01, 50,5. Бромированием **III** BrJ в $CHCl_3$ при 10—20° получены с выходом 65—75% следующие **IV** (приведены алкил, т. кип. в °С/*мм* и т. пл. в °С): метил, 159/4,—; этил, 158/3, 48,5; пропил, 188/8, 31; бутил, 199/5, 25; амил, 181/3, 47,5; гексил, 206/5, 45. Из 0,1 моля **IV** получают магнийорганич. соединение (**IV** в эфире кипятят 10 час. с 2,45 *г* Mg); р-р выливают в эфир с твердой CO_2, получают **I** с выходом 80—85%. При р-ции **III** с BrCN в CS_2 в присутствии $AlCl_3$ получают с выходом 80% следующие **V** [приведены алкил, т. пл. в °С (из абс. сп.)]: этил, 88; амил, 60; гексил, 62; гептил, 54; октил, 61; нонил, 53; децил, 64; додецил, 67; гексадецил, 69; октадецил, 71. 0,1 моля **V** кипятят 15—25 час. с 250 *мл* CH_3OH, насыщ. при 50° KOH, подкисляют и осадок **I** очищают через Na-соль, получены **I**, выход 95—97% [приведены алкил, т. пл. в °С (из лед. CH_3COOH)]: метил, 248; этил, 220; пропил, 203; бутил, 213,5; амил, 207, гексил, 212; гептил, 189; октил, 183,5; нонил, 161; децил, 174,5; додецил, 147,5; гексадецил, 136; октадецил, 137,5. Смесь 70 *г* **VII** и 140 *г* KCN подвергают сухой перегонке при 500—600°; дистиллат растворяют в 1,3 *л* кипящей 0,3 н. HCl, охлаждают, фильтруют, нейтрализуют конц. NH_3 и получают **VIII**, выход 23,5%, т. кип. 187—193°/2—3 *мм*, т. пл. 140° (из сп.). 0,03 моля **VIII** в 60 *мл* лед. CH_3COOH и 60 *мл* 40%-ной H_2SO_4 диазотируют при 0—5° р-ром 0,06 моля $NaNO_2$, р-р прибавляют в течение 30 мин. к 180 *мл* кипящей 40%-ной H_2SO_4, кипятят еще 1 час, получают **IX**, выход 66—67%, т. пл. 209,5° (из водн. CH_3COOH). 8,4 *г* **IX** кипятят 4—5 час. с р-ром 50 *г* KOH в 100 *мл* воды и получают **X**, выход 90%, т. пл. 238° (разл.); ацетильное производное, т. пл. 204—205° (из бзл.). **X** обрабатывают в щел. р-ре при 40—60° $(CH_3)_2SO_4$, получают 5-метокси-1-нафтойную к-ту, т. пл. 232,5° (из сп., затем сублимация). **X** кипятят с бромистым или иодистым алкилом в водно-спирт. KOH и получают **VI** с выходом 80—90%; аналогично из **XVII** получают **XI**, выход 85—90%; приведены алкил, т. пл. в °С (из лед. CH_3COOH, затем сп. и возгонка в вакууме — кроме трех последних) **VI**, т. пл. в °С (из лед. CH_3COOH,

затем ксилола) **XI**: метил, —, 206; этил, 201, 213; пропил, 189, 208; бутил, 172, 198; амил, 143, 179,5; гексил, 154, 147; гептил, 135,5, 163; октил, 142,5, 161,5; нонил, 143, 147,5; децил, 137, 139; додецил, 125, 119; гексадецил, 117,5, 107; октадецил, 122, 114; изоамил,—, 194; 3,5,5-триметилгексил, —, 170. 1 моль **XII** в 400 *мл* лед. CH_3COOH бромируют при $\sim 20°$, полученный **XIII** без выделения восстанавливают Sn до **XIV**, выход 96—100%, т. пл. 123—127°. **XIV** метилируют $(CH_3)_2SO_4$, получают **XV**, выход 60—70%, т. кип. 189—199°/20 *мм*, т. пл. 106—107° (из абс. сп.). **XV** магнийорганич. синтезом превращают в **XVI**, выход 50—55%, т. пл. 206° (из ксилола). Из **XV** с CH_3COCl в присутствии $AlCl_3$ в $C_6H_5NO_2$ получают **XVIII**, выход 50%, т. пл. 104—105° (из CH_3OH). Р-р NaOBr (из 50 *мл* Br_2, 140 *г* NaOH и 600 *мл* воды) прибавляют (30 мин., 35—55°) к 50 *г* **XVIII** в 350 *мл* диоксана, получают **XVI**, выход 70—75%, т. пл. 205—206° (из ксилола). 8,4 *г* **XVI** нагревают 2,5 часа с 35 *мл* CH_3COOH, 35 *мл* 48%-ной HBr и 20 *мл* лед. CH_3COOH, насыщ. HBr, получают **XVII**, выход 69—75%, т. пл. 250° (из воды); ацетильное производное, т. пл. 228° (разл., из этилацетата), бензоильное, т. пл. 257° (из этилацетата), бензолсульфонильное, т. пл. 228,5° (из CH_3COOH). Смесь 35 *г* **XX** и 70 *г* KCN подвергают сухой перегонке, обрабатывают как **VIII** и получают **XXI**, выход 7,1%, т. пл. 197° (из бзл.). Из **XXI**, аналогично **IX** получают **XXII**, выход 76%, т. пл. 186,5° (из 35%-ной CH_3COOH). 2,5 *г* **XXII** нагревают 4—5 час. с 50 *мл* 2 н. KOH и получают **XXIII**, выход 90%, т. пл. 269—270° (из воды). **XIX** получают аналогично **VI** с выходом 90%: 7-*н*-октилокси-2-нафтойная к-та, т. пл. 142,5° (из лед. CH_3COOH, затем сп., ксилола и возгонка); 7-*н*-гексадецилокси-2-нафтойная к-та, т. пл. 138° (возгонка). К. Х.

25658. Отщепление N-заместителей у производных 1-аминоантрахинона. Брэдли, Мейзи (Elimination of N-substituents from derivatives of 1-aminoanthraquinone. Bradley William, Maisey Roy F.), J. Chem. Soc., 1954, Jan., 247—252 (англ.)

Изучено отношение N-метил-(**I**), N-этил-(**II**), N-*н*-бутил-(**III**), N-*трет*-бутил-(**IV**), N-бензил-(**V**), N-(4′-нитробензил)-(**VI**) и N-диметил-(**VII**) производных 1-аминоантрахинона (**VIII**) к действию окислителей, H_2SO_4 и Al_2O_3. Почти у всех производных **VIII** наблюдалось отщепление N-заместителей с образованием альдегидов. В конц. H_2SO_4 **IV** (20°, 3 часа) разлагается с образованием **VIII**, выход 98%; другие производные **VIII** при этом не реагируют. При кипячении с Al_2O_3 в *о*-дихлорбензоле деалкилируются (в %): **II** 0,3, **III** 0,9, **IV** 70 и **V** 30, **I** не реагирует. **V** при кипячении с $C_6H_5NO_2$ (**IX**) или со смесью **IX**, Cu-ацетата и K_2CO_3 быстро разлагается с образованием **VIII** и C_6H_5CHO (**X**); **VI** менее быстро расщепляется на **VIII** и *п*-нитробензальдегид, **IV** не реагирует. **V** устойчив при кипячении в CH_3COOH или C_6H_5Cl, но при нагревании до 240° в нафталине разлагается с образованием **X** (выход 4%), в дифениле (15%), в **IX** до 205° (38%) и без р-рителя в вакууме при 220° (13,5%). Рассмотрен механизм р-ции отщепления N-заместителей. При р-ции 1-хлорантрахинона (**XI**) с диметиламином или пиперидином получают соответствующие 1-диалкиламиноантрахиноны; при р-ции **XI** с дибензиламином (**XII**), ди-*н*-бутиламином или диэтиламином получают 1-моноалкиламиноантрахиноны. При нагревании 54 *г* **XI** и 100 *г* бензиламина (2 часа, 180°) получают **V**. Нагревают 2 *г* **XI**, 1 *г* CH_3COOK и 10 *мл* **XII** 2 часа при 190°, выпадает **V**, т. пл. 188—189° (из CH_3COOH); в качестве побочных продуктов р-ции выделены **X** и трибензиламин (**XIII**). Прибавлением к р-ру 1 *г* **II** в 12,5 *мл* CH_3COOH при 50° 0,33 *г* $NaNO_2$ осаждают N-нитрозо-1-этиламиноантрахинон (**XIV**), т. пл. 170—171° (из C_6H_5Cl); р-р **XIV** в C_2H_5OH или C_6H_6 под действием света или в C_2H_5OH при кипячении в присутствии перекиси бензоила разлагаются с образованием **II**. N-нитрозо-1-метиламиноантрахинон в C_2H_5OH или C_6H_6 под действием света образует **I**. Нагревают смесь 9 *г* *п*-$NO_2C_6H_4CH_2Br$ с 5 *г* K-производного 1-(толуол-*п*-сульфамидо)-антрахинона при 170° до образования вязкой жидкости и еще 5 мин., выливают в C_2H_5OH, получают 4 *г* 1-[N-(*п*-нитробензил)-толуол-4′-сульфамидо]-антрахинона (**XV**), т. пл. 212—213° (из сп.+ + ацетона). 2,8 *г* последнего растворяют в 20 *мл* конц. H_2SO_4 при 20°, выливают через 15 мин. в воду и нейтрализуют Na_2CO_3, получают 2,1 *г* **VI**, т. пл. 261—262° (из C_6H_5Cl). **VI** также получен кипячением (4 часа) 6,5 *г* **VIII** и 5 *г* *п* — $NO_2C_6H_4CH_2Cl$ (**XVI**) в 250 *мл* трихлорбензола. Нагреванием смеси 3,5 *г* **XVI** и 2 *г* K-производного 2-(толуол-4′-сульфамидо)-антрахинона (30 мин., 190°) получено 1,3 *г* 2-[N-(4″-нитробензил)-толуол-4′-сульфамидо]-антрахинона (**XVII**), т. пл. 181—183°. Р-р 0,5 *г* **XVII** в 20 *мл* конц. H_2SO_4 нагревают 30 мин. при 100° и выливают в воду, получают 2-(4′-нитробензиламино)-антрахинон, т. пл. 255—256° (из *о*-дихлорбензола). 3 *г* **VIII** и 5 *г* *м* — $ClC_6H_4CH_2Cl$ в 20 *мл* *о*-дихлорбензола кипятят 6 час., смесь растворяют в C_6H_6 и хроматографируют на Al_2O_3, получают 2 *г* 1-(3′-хлорбензиламино)-антрахинона, т. пл. 209—211° (из C_6H_5Cl). Из 4 *г* **XI** и 16 *мл* *трет*-бутиламина (5 час., 200°) после обработки водн. NH_3 и водой получают 3 *г* **IV**, т. пл. 132—133° (из CH_3COOH). Аналогично из 4 *г* **XI** и 15 *мл* *н*-бутиламина (3 часа, 180°) получают 2 *г* **III**, т. пл. 81—82° (из CH_3COOH); из 4 *г* **XI** и 10 *мл* ди-*н*-бутиламина (4 часа, 190°) — 1 *г* **III**; из 4 *г* **XI** и 12 *мл* диэтиламина (4 часа, 160°) — 2,1 *г* **II**, т. пл. 122—123°; из 5 *г* **XI** и 14 *мл* пиперидина (10 час., 100°) — 4 *г* 1-пиперидиноантрахинона, т. пл. 118—119° (из сп.). Из 26 *г* *п*-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ и 14 *мл* *трет*-бутиламина в 70 *мл* пиридина получают 15,5 *г* N-*трет*-бутил-*п*-толуолсульфамида, т. пл. 112—113° (из водн. сп.). Л. Е.

25659. Некоторые превращения 1-амино-5, 6, 7, 8-тетрагидронафталин-2-карбоновой кислоты. Сергиевская С. И., Попова Е. Г., Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 12, 2240—2242

В отличие от нормально реагирующей 4-амино-5, 6, 7, 8-тетрагидронафталинкарбоновой-2 к-ты 1-аминоизомер (**I**) взаимодействует с избытком $(CH_3CO)_2O$ с образованием вместо 1-ацетамидо-5, 6, 7, 8-тетрагидронафталинкарбоновой-2 к-ты (**II**) 2-метил-5,6-[1′, 2′, 5′ (6′, 7′, 8′-тетрагидронафто)]-оксазона-3,1,4 (**III**), что подтверждено близостью его УФ-спектра со спектром «ацетилантранила». При действии р-ра NaOH на **III** образуется количественно **II**, которая получена также действием CH_3COCl на **I**. Нагревают 15 *г* **I**, 30 *мл* $(CH_3CO)_2O$ 20 мин. при 80°, при упаривании фильтрата выделяется **III**, выход 94%, т. пл. 122—124° (из абс. сп.). Р-р 12 *г* **III** в 5%-ном р-ре NaOH через 2 дня подкисляют и выделяют **II**, т. пл. 183—184° (разл., из $ClCH_2CH_2Cl$). Смесь 1 *г* **I**, 3 *мл* C_5H_5N и 0,41 *г* CH_3COCl выливают в разб. HCl и отделяют **II**. При нагревании **I** с лед. CH_3COOH отщепляется CO_2 и образуется 1-ацетамидо-5, 6, 7, 8-тетрагидронафталин. Я. К.

25660. Синтезы в области канцерогенных углеводородов. XII. О канцерогенной активности 4′,9,10-триметил-1,2-бензантрацена. Синтез 2′,9,10-триметил-1,2-бензантрацена. Дефе, Мартен (Synthèses dans le domaine des hydrocarbures cancérigènes XII. Remarques concernant l'activité cancérigène du 4′,9,10-triméthyl-1,2-benzanthracène — Synthèse du 2′,9, 10-triméthyl-1,2-benzanthracène. Defay Nicole, Martin R. H.), Bull. Soc chim. belges, 1955, **64**, № 5-6, 210—220 (франц.; рез. англ.)

Обсуждается вопрос о зависимости канцерогенного действия производных 1,2-бензантрацена (**I**) от их строения. Отмечается, что активность 4′, 9, 10-триметил-I (см. сообщение XI, Bull. Soc. chim belges, 1952, **61**, 635) противоречит гипотезам Баджера и Гринвуда (кн. «Advances in cancer research» N. Y., Academic Press Inc, 1954, **II**, 73—127). С целью дальнейшего изучения связи между строением и канцерогенной активностью синтезирован 2′, 9, 10-триметил-1,2-I (**II**). Окислением 2′-метил-I по методу Кука (J. Chem. Soc., 1932, 456) получен 2′-метил-1,2-бензантрахинон (**III**), выход 90%, т. пл. 185—186°. При попытке получения **III** по методу Физера (J. Amer. Chem. Soc., 1932, **54**, 3742) — циклизацией 2′-метил-1′-нафтоил-2-бензойной к-ты при помощи расплавленных NaCl и $AlCl_3$ не удалось разделить образующуюся смесь **III** с 3′-метил-1,2-бензантрахиноном. По р-ции Бахмана к CH_3MgJ (из 5 *мл* CH_3J, 2 *г* Mg и 40 *мл* сухого эфира) прибавляют 60 *мл* сухого C_6H_6 и 1 *г* **III** в стеклянном фильтре в парах, нагревают, после обычной обработки получают небольшое кол-во невошедшего в р-цию **III** и, вместо ожидаемого **II**, получают 2′, 9, 10-триметил-9,10-дигидро-9,10-диокси-1,2-бензантрацен, т. пл. 216,5—217,5° (из CH_3OH), который при кипячении с CH_3OH в присутствии нескольких капель конц. H_2SO_4 превращается в 2′, 9, 10-триметил-9,10-дигидро-9,10-диметокси-1,2-бензантрацен, т. пл. 167—168°. Получение **II** осуществлено по р-ции Сандина—Физера (J. Amer. Chem. Soc., 1943, **65**, 2018): к CH_3MgJ (из 0,5 *г* Mg, 3 *мл* CH_3J и 20 *мл* сухого эфира) прибавляют 0,5 *г* **III**, прозрачный р-р оставляют на ~ 12 час., вносят по каплям этот р-р в смесь 20 *мл* CH_3OH, 7,5 *мл* HJ и 5 *мл* HBr (0°), выделившийся желтый осадок быстро отделяют, растворяют в 60 *мл* холодного диоксана, выливают в смесь 50 *мл* диоксана, 15 *мл* HCl и 10 *г* $SnCl_2$. Смесь нагревают, выливают в 500 *мл* воды, извлекают C_3H_6 и упаривают, выделяется желтый осадок, повидимому *бис*-(2′, 9-диметил-1,2-бензантраценил-10)-1,2-этан (**IV**), выход 4%, т. пл. 252—254°. При упаривании маточного р-ра выделяется **II**, выход 30%, т. пл. 107—107,5° (хроматографированием р-ра в петр. эф. на Al_2O_3; из сп.); комплекс **II** с 2,4,7-тринитрофлуореноном, т. пл. 197,5—198°. Изучение УФ-спектров поглощения **II** и **IV** и сравнение их с УФ-спектром 2′-метил-I показывает нормальные батохромные сдвиги, вызванные введением CH_3-группы в ароматич. цикл. Т. Г.

25661. Синтезы в области канцерогенных углеводородов. XIII. 3,4-диметил- и 2, 3, 4-триметилпирены. Мартен, Сендерс (Synthèses dans le domaine des hydrocarbures cancérigènes. XIII. 3,4-diméthyl- et 2, 3, 4-triméthylpyrènes. Martin R. H., Senders J.), Bull. Soc. chim. belges, 1955, **64**, № 5-6, 221—234 (франц.; рез. англ.)

В развитие работ по изучению связи между хим. строением и канцерогенной активностью синтезированы 3,4-диметил-(**I**) и 2, 3, 4-триметилпирен (**II**). К охлажд. р-ру 156 *г* $AlCl_3$ в 600 *мл* $C_6H_5NO_2$ прибавляют 93 *г* 2,3-диметилнафталина и 60 *г* янтарного ангидрида, перемешивают 24 часа при ~20°, затем выливают в смесь 1 *кг* льда и 60 *мл* конц. HCl, выделяют β-(6,7-диметил-2-нафтоил)-пропионовую к-ту (**III**), выход 102 *г*, т. пл. 178—179° (из CH_3OH). 15 *г* **III** в 30 *мл* $C_6H_5CH_3$ восстанавливают амальгамой Zn в смеси HCl (к-ты) и CH_3COOH (по 100 *мл*), кипятят 24 часа, из органич. слоя выделяют γ-(6,7-диметил-2-нафтил)-масляную к-ту (**IV**), выход 12 *г*, т. пл. 138—140° (из CH_3OH). К смеси 5 *мл* воды и 15 *мл* H_2SO_4 прибавляют постепенно 5 *г* **IV**, нагревают 30 мин. при размешивании на водяной бане, охлаждают и выливают в 150 *мл* воды; извлекают эфиром 4-оксо-6,7-диметил-1, 2, 3, 4-тетрагидрофенантрен (**V**), выход 3,8 *г*, т. кип. 225—230°/2 *мм*, т. пл. 112,5—113,5° (из диоксана). Изучена возможность перехода от **V** к **I** по 3 вариантам: (А) По Бограчеву (J. Amer. Chem. Soc., 1944, **66**, 1613). Из 12,5 *г* Zn-фольги, 4,5 *г* **V** в 125 *мл* смеси C_6H_6 и эфира (1 : 1), 3 *мл* $CH_2BrCOOCH_3$ и 0,1 *г* J_2 не удалось получить по р-ции Реформатского в чистом виде метиловый эфир (4-окси-6,7-диметил-1, 2, 3, 4-тетрагидрофенантрил-4)-уксусной к-ты; после нагревания продукта р-ции с 3 *г* P_2O_5 и омыления получена α-β или β-γ-ненасыщ. к-та (**VI**), выход 1,6 *г*, т. пл. 211—212° (из CH_3OH, затем хлф.). Бограчев получил к-ту с т. пл. 186°, видимо, другой изомер. Каталитич. восстановление 0,35 *г* **VI** в 25 *мл* ацетона в присутствии 0,05 *г* Pd/C (6 час., поглощается 65 *мл* H_2) приводит негладко к (6,7-диметил-1, 2, 3, 4-тетрагидрофенантрил-4)-уксусной к-те (**VII**), т. пл. 166—166,5° (из CH_3OH). (Б) Применение описанного метода см. РЖХим, 1954, 10498. К 75 *мл* жидкого NH_3 и 0,1 *г* Fe $(NO_3)_3$ прибавляют 0,5 *г* Li, перемешивают 5 мин., затем вносят 2,5 *г* $CH_3COOC(CH_3)_3$, упаривают, добавляют 100 *мл* эфира и нагревают до прекращения выделения NH_3, по охлаждении вводят по каплям р-р 4,5 *г* **V** в смеси 100 *мл* эфира и 50 *мл* сухого C_6H_6, получают некристаллизующееся в-во, которое растворяют в 25 *мл* C_6H_6, прибавляют 25 *мл* безв. HCOOH, нагревают 30 мин., разбавляют водой, бензольный слой упаривают, полученный продукт гидролизуют в 500 *мл* диоксана и 125 *мл* HCl, кипятят 2 часа, фильтруют; выход **VI** 0,35 *г*. (В) по методу Бахмана и Эдгертона (J. Amer. Chem. Soc., 1940, **62**, 2970) восстановлением **V** получен 4-окси-6,7-диметил-1, 2, 3, 4-тетрагидрофенантрен (**VIII**), действие на него HCl ведет к 4-хлор-6,7-диметил-1, 2, 3, 4-тетрагидрофенантрену (**IX**), превращенному в (6,7-диметил-1, 2, 3, 4-тетрагидрофенантрил 4)-малоновую к-ту (**X**); декарбоксилированием **X** получена **VII** и ее циклизацией 2-оксо-3,4-диметил-1, 2, 8, 9, 10, 11-гексагидропирен (**XI**), восстановленный в 2-окси-3,4-диметил-1,2, 8, 9, 10, 11-гексагидропирен (**XII**), из которого получают **I**. К 5 *г* **V** прибавляют изопропилат Al (из 5 *г* Al), смесь кипятят 3 часа, выдерживают при ~20° 24 часа и отгоняют 6 час. образующийся ацетон, полученную вязкую массу выливают в 200 *мл* 10%-ной H_2SO_4, извлекают C_6H_6, добавляют 10 *мл* петр. эфира, получен вместо ожидаемого **VIII** продукт его дегидратации — 1,2-дигидро-6,7-диметилфенантрен (**XIII**), т. пл. 83—85° (из петр. эф.). Из тех же исходных в-в, но с заготовленным заранее изопропилатом Al, хранившимся в холодильнике, получен **VIII**, выход 80%, т. пл. 126,5—127,5° (из ацетона). При применении 10—25 *г* **V** с сохранением остальных условий р-ции выделен продукт с т. пл. 70—70,5°, повидимому, другая кристаллич. форма **VIII**. Через р-р 3 *г* **VIII** в 100 *мл* C_6H_6 при 0° пропускают сухой HCl; образующуюся воду связывают 3 *г* $CaCl_2$, через 4 часа фильтруют, упаривают досуха, получают **IX**, выход 2,2 *г*, т. пл. 109,5—110° (из петр. эф. и затем из воды); при кристаллизации выделены также кристаллы с т. пл. 82—83°, идентифицированные как **XIII**. При нагревании **IX** в органич. р-рителях выше 60° отщепляется HCl. К р-ру C_2H_5ONa (из 0,7 *г* Na в 15 *мл* абс. спирта) прибавляют по каплям 7,5 *мл* малонового эфира, отгоняют спирт и кипятят 10 мин., прибавляют 3 *г* **IX** в 40 *мл* горячего C_6H_6, кипятят еще 10 час., прибавляют 50 *мл* 45%-ного водн. р-ра KOH, отгоняют C_6H_6, прибавляют воду, из водн. р-ра извлекают C_6H_6 **X**, т. пл. 178—180° (с выделением CO_2). Нагревание **X** при 200° (30 мин. на металлич. бане) приводит к декарбоксилированию с образованием **VII**, циклизацию **VII** осуществляют при помощи 10 *мл* безводн. HF (на 1 *г* **VII**); выход **XI** 80%, т. пл. 159—160°. К 5 *г* $LiAlH_4$ в 200 *мл* сухого эфира добавляют по каплям 2 *г* **XI** в 500 *мл* эфира, нагревают 2 часа, получают **XII**, выход 0,8 *г*, т. пл. 115—118° (из CH_3OH). Для получения **I** нагре-

вают XII (300—320°, 45 мин.) в присутствии 0,1 *г* Pd/C; выход I 0,2 *г*, т. пл. 103—104° (из CH_3OH, возгонка при 220°/0,001 *мм*); пикрат, т. пл. 200—200,5°. Синтез II осуществлен действием реактива Гриньяра (из 0,69 *г* Mg, 1,5 *мл* CH_3J и 16 *мл* сухого эфира) на 2 *г* V в 4 *мл* C_6H_6 при 0°, размешивают 2 часа, прибавляют еще 12 *мл* C_6H. и оставляют смесь в холодильнике на 24 часа, после обычной обработки и нагревания (45 мин., 320°) в присутствии 0,1 *г* Pd/C получают некристаллизирующееся масло, т. кип. 190—200°/0,001 *мм*, из которого не удается получить пикрат. При хроматографировании масла, растворенного в смеси равных кол-в C_6H_6 и петр. эфира на Al_2O_3, образуется широкая флуоресцирующая в УФ-свете зона, вымыванием которой получен II, выход 0,8 *г*, т. пл. 124—125° (возгонка при 180°/0,001 *мм*, из петр. эф.); пикрат, т. пл. 190—192°. УФ-спектр I смещен в сторону более длинных волн. Батохромный сдвиг от 10 до 40 A в области между 2370 и 2810 A. Т. Г.

25662. Превращение антрахинонов и родственных дикетонов в углеводороды. Получение 6,11-диметилнафтацена и 4,9-диметилнафтиндазола. Жадо, Руссель (Transformation des anthraquinones et dicétones apparentées en hydrocarbures. Préparation du diméthyl-6-11 naphtacène et du diméthyl-4-9 naphtindazole. Jadot J., Roussel J.), Bull. Soc. roy. sci. Liège, 1954, **23**, № 11, 363—376 (франц.)

Изучены границы приложимости процесса превращения антрахинонов в углеводороды по описанному методу (Fieser, Sandin, J. Amer. Chem. Soc., 1940, **62**, 1048), протекающему по приведенной типовой схеме. Исходными дикетонами служили антрахинон (I),

CH_3MgJ → HJ → $SnCl_2$

1, 2, 3, 4-тетраметилантрахинон (II), 2,3-тетральантрахинон (III), 1,2-тетральантрахинон (IV), нафтиндазолхинон-4,9 (V), 2,3-диметил-1,4-дигидроантрахинон (VI), нафтохинон-1,4 (VII), 2-метилнафтохинон-1,4 (VIII) и 2, 3, 8-триметилхромон (IX). При использовании C_2H_5MgJ вместо CH_3MgJ при р-ции с I выход иодпроизводного снижается до 38%; с C_3H_7MgBr, $(CH_3)_2CHCH_2MgBr$ и $(CH_3)_3CMgCl$ р-ция не идет. CH_3MgJ гладко реагирует с хинонами, окислительно восстановительный потенциал (ОВП) которых близок к ОВП I (0,182 *в*). Р-ция с нафтаценхиноном, обладающим низким ОВП, протекает в другом направлении. При действии CH_3MgJ на хиноны с повышенным ОВП, напр., на VI (ОВП 0,351 *в*), VII (ОВП 0,491 *в*) или 1, 2, 3, 4-тетраметил-1,4-дигидроантрахинон (X) (ОВП 0,343 *в*) происходит главным образом восстановление до гидрохинона, наряду с образованием продуктов присоединения в 1,2- и 1,4-положения. Не удалось осуществить иодметилирование VIII и IX. ОВП определены измерением потенциалов полувосстановления хинонов (титрование р-ром $TiCl_3$). Хиноны с низким ОВП предварительно восстанавливают H_2 в присутствии Pt (из PtO_2) до гидрохинона и измеряют потенциал полуокисления последнего титрованием р-ром бензохинона. 6 *г* III (ОВП 0,136 *в*) прибавляют к р-ру CH_3MgJ (из 54 *г* CH_3J и 6 *г* Mg в 80 *мл* эфира и 80 *мл* C_6H_6) и через ~ 20 час. разлагают продукт р-ции при 0° смесью 40 *мл* HJ (*d* 1,7), 40 *мл* 48-ной HBr и 200 *мл* CH_3OH и добавлением 200 *мл* лед. CH_3COOH осаждают 9-метил-10-иодметил-2,3-тетральантрацен (XI), выход 84%, т. разл. 90°; разлагается на свету. К 4 *г* XI в 120 *мл* диоксана и 12 *мл* конц. HCl прибавляют р-р 40 *г* $SnCl_2$ в 120 *мл* конц. HCl и 100 *мл* диоксана; смесь кипятят 5 мин. и спустя 30 мин. р-р выливают в 2 *л* воды; выпавший 9,10-диметил-2,3-тетральантрацен (XII) превращают в пикрат, т. пл. 178—179°, и разложением пикрата выделяют XII, т. пл. 145° (из сп.). XII дегидрируют нагреванием с Se (30 час., 290—320°. и перегонкой при 150—170°/0,1 *мм* получают 6,11-диметилнафтацен (XIII), т. пл. 292° (из бзл.); строение XIII подтверждено его УФ-спектром; при действии света (15 мин.) на р-р XIII в CS_2 образуется фотоокись XIII, т. разл. 180°. Из IV (ОВП 0,109 *в*) и CH_3MgJ в описанных выше условиях получают 9-метил-10-иодметил-1,2-тетральантрацен (XIV), выход 71%. При восстановлении XIV $SnCl_2$ в диоксане образуется смола, из которой не удается выделить 9,10-диметил-1,2-тетральантрацен. Действием CH_3MgJ на V и последующей обработкой HJ получают иодпроизводное с выходом 47,5%, которое при восстановлении дает 4,9-диметилнафтиндазол (XV), выход 67,5%, т. пл. ~210° (разл.); пикрат, т. пл. 184—185° (из сп.). X и II получены из VII, введенного в р-цию диенового синтеза. 18,5 *г* VII прибавляют к р-ру 23 *г* 1, 2, 3, 4-тетраметилбутадиена-1,3 в 50 *мл* *н*-C_4H_9OH и смесь кипятят 15 час.; выход X 62%, т. пл. 145—146° (из сп.); образующееся при р-ции тетрагидропроизводное, очевидно, неустойчиво и легко отщепляет атомы H, находящиеся в положениях 11, 12. К р-ру 0,75 *г* Na в 30 *мл* *н-втор*-C_4H_9OH прибавляют 2 *г* X, кипятят 2 часа и выделяют II, выход 50%, т. пл. 232—233° (из лед. CH_3COOH). ОВП 2,3-диметилантрахинона равен 0,137 *в*. Приведены УФ-спектры XIII и XV. П. А.

25663. Трансаннулярные лактоны и *мезо*-этиленовые дигидроантраценкарбоновые кислоты. Ригоди, Фартуа (Lactones transannulaires et acides dihydroanthracènecarboxyliques mésoéthyléniques. Rigaudy Jean, Farthouat Jean-Marie), C. r. Acad. sci., 1954, **238**, № 25, 2431—2433 (франц.)

При дегидратации *цис-мезо*-дигидроантраценкарбинолкислот (I) (РЖХим, 1954, 10519) нагреванием в вакууме образуются трансаннулярные лактоны (II). Получены II (R = CH_3) при 200°, выход колич., т. пл. 163°, и II (R = C_6H_5) при 270°, выход 70%, т. пл. 305°. При щел. гидролизе II образуется 9, 10 - дигидроантраценкарбоновая-9 к-та и R_2CO. Дегидратация I действием 5%-ного р-ра H_2SO_4 в CH_3COOH (~20°) ведет к к-там (III), выход ~90%, из которых при р-ции с CH_3OH — HCl образуются их метиловые эфиры (МЭ). Последние можно также получить дегидратацией эфиров I в H_2SO_4. Получены следующие III, указана т. пл. в °C : R = CH_3, 209, МЭ, 92; R = C_6H_5, 323—324, МЭ, 218—219. При нагревании II с 2 н. HCl образуются III, при R = CH_3 выход 90%, при R = = C_6H_5 выход 70%. Я. К.

25664. Синтез и расщепление 9-фенантрилфенилового эфира. Хуан (The synthesis and cleavage of 9-phenanthryl phenyl ether. Huang R. L.), J. Chem. Soc., 1955, Sept., 3295—3296 (англ.)

Нагреванием (250°, 2 часа) 35 *г* 9-бромфенантрена и 31 *г* фенола в присутствии 10 *г* KOH получен 9-фенилфенантриловый эфир (I), выход 17 *г*, т. пл. 80—81° (из бзл.-сп.), подвергнутый расщеплению в различных условиях. При нагревании (7 час., 200°) I с CH_3MgJ

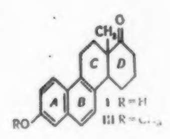
получены фенол (4%) и I (51%); при 2-часовом действии 2,5 *г* Na на р-р 2 *г* I в смеси 20 *мл* эфира с 200 *мл* жидкого NH_3 получены фенол (0,6 *г*) и 9,10-дигидрофенантрен, выход 1,3 *г*, т. кип. · 92—97°/0,5 *мм*, n_D^{24} 1,6397. Нагревание смеси 8,1 *г* I, *н*-C_4H_9MgBr (из 21 *г* *н*-C_4H_9Br и 3,6 *г* Mg) и 11 *г* $COCl_2$ получены фенол (0,21 *г*), 9-фенантрол, выход 0,14 *г*, т. пл. 155—156° (из бзл.-циклогексана) и I (4,1 *г*). Д. В.

25665. **Синтезы в нафтаценовом ряду.** Л у р и (Synthèses dans la série des naphtacènes. L o u r y M a u r i c e), Ann. chimie, 1955, 10, sept. — oct., 807—823 (франц.)

Описан синтез диэтилового эфира (I) 9,11-дифенилнафтацендикарбоновой-10,12 к-ты (II), декарбоксилированного в 9,11-дифенилнафтацен (III). При действии конц. H_2SO_4 I циклизуется в 1,2,4,5,6,7,9,10-тетрабензохинон-3,8 (иксон) (IV), окрашенный в яркозеленый цвет и обладающий свойствами нестойкого к солнечному свету кубового красителя для шерсти, льна, шелка и искусств. волокна; циклизацией III H_2SO_4 получен мезодифениленнафтацен (V). I синтезирован конденсацией Na-производного фенилацетилена с этиловым эфиром бензоилмуравьиной к-ты (VI) в диморфный этиловый эфир (VII) фенилфенилэтинилгликолевой к-ты (VIII), превращенной р-цией с PCl_5 в хлорид (IX), циклизованный нагреванием с хинолином в I. Восстановлением IV $Na_2S_2O_4$ получен соответствующий гидрохинон (IVa) и из него диацетильное производное (IVб). К 18 *г* фенилацетилена в небольшом кол-ве эфира постепенно добавляют 4 *г* Na, приливают при охлаждении 32 *г* VI, затем 12 *мл* эфира и избыток воды и получают VII, выход 30%, т. кип. 185—190°, т. пл. 55—56° и 80—81°. Щел. гидролизом VII получают VIII, т. пл. 129—130° (разл., из бзл.). К р-ру 2 *г* VII в 25 *мл* C_6H_6 добавляют 2 *г* PCl_5, смесь кипятят, перегоняют и получают IX, который тотчас же смешивают с 4—5% хинолина, нагревают 1 час при 135—140° в вакууме, затем 30 мин. при 150—160° и получают I, выход 20%, т. пл. 270—271° (разл., из бзл.). Р-р 0,4 *г* I в 200 *мл* C_6H_6 оставляют на несколько дней на дневном свету и получают фотоокись, выход 0,2 *г*, т. пл. 255—256° (из бзл.), разлагающуюся при 180—190°/0,01 *мм* с выделением 17% O_2 и 31% CO_2. Смесь 0,1 *г* I, 2 *г* K и 5 *мл* C_2H_5OH нагревают 5 час. при 150—160°, извлекают эфиром I и выделяют II, т. пл. 350—351° (разл., из эф.). При нагревании той же смеси в течение 5 час. получают III, т. пл. 301—302° (из бзл.); фотоокись, т. пл. 235—236°. 0,2 *г* I растворяют при 65° в 20 *мл* конц. H_2SO_4, р-р выливают на лед и извлекают хлороформом IV, выход 90%, т. пл. 393—394°. Смесь 0,02 *г* IV, 0,05 *г* $Na_2S_2O_4$, 0,2 *г* 70%-ного спирта и 0,5 *мл* 4%-ного р-ра KOH нагревают при 100° 10—15 мин., охлаждают, добавляют 2 *мл* CH_3COOH, отделяют IVa, который ацетилируют $(CH_3CO)_2O$, содержащим H_2SO_4, и получают IVб, т. пл. 256—257° (разл., из бзл.). 0,01 *г* III и 5 *мл* конц. H_2SO_4 размешивают 10—15 мин., охлаждают, добавляют 0,01 *г* $FeCl_3$, и получают V, т. пл. 441—442°. Д. В.

25666. **Исследование конденсированных циклических систем. I. Реакция 7-метокси-1-кето-2-метил-1,2,3,4-тетрагидрофенантрена с метиловым эфиром γ-бромкротоновой кислоты; синтез DL-гомоэквиленина и превращение его метилового эфира в DL-эквиленин.** Ч ж а н Ц з и н ь (稠環化合物的研究 I. 甲氧基-1-氧代-2-甲基 1,2.3,4,-四氫化菲和 γ-溴代巴豆酸甲酯的反應， dl-同去氫雌馬酮的合成及由其甲醚的降遞而製成 dl-去氫雌馬酮. 張錦）,化學學報, Хуасюэ сюэбао, Acta chim. sinica, 1955, 21, № 2, 190—196 (кит.; рез. англ.)

Описан синтез DL-гомоэквиленина (I). Конденсацией 7-метокси-1-кето-2-метил-1,2,3,4-тетрагидрофенантрена с $BrCH_2CH = CHCOOCH_3$ по р-ции Реформатского получен метиловый эфир γ-(1-окси-7-метокси-2-метил-1,2,3,4-тетрагидрофенантренил)-кротоновой к-ты, из которого после гидрирования в абс. спирте с 5%-ным Pd/C, омыления 2 н. KOH и подкисления получена γ-(1-окси-7-метокси-2-метил-1,2,3,4-тетрагидрофенантренил)-масляная-1 к-та (II), выход 83%, т. пл. 148—150°. При P_2O_5 II циклизуется в метиловый эфир дегидрогомоэквиленина, т. кип. 200—220°/0,05 *мм*, т. пл. 187—188°, который при гидрировании в C_6H_6 с 5%-ным Pd/C превращается в метиловый эфир DL-гомоэквиленина (III), т. пл. 212—213°; при деметилировании III 48%-ной HBr образуется I, т. пл. 233—234°, идентичен с I, полученным по описанному методу (Bachmann, Holmes, J. Amer. Chem. Soc., 1941, 63, 2592). При действии KOJ на III раскрывается цикл *D* и образуется β-(7-метокси-2-метил-2-карбокси-1,2,3,4-тетрагидрофенантренил)-пропионовая к-та, превращающаяся при р-ции с CH_2N_2 в диметиловый эфир, который при действии р-ра CH_3ONa циклизуется с отщеплением CH_3OH в 16-карбометокси-DL-эквиленон, т. пл. 179—181°, который после декарбоксилирования и деметилирования превращается в DL-эквиленин (IV), т. пл. 275—277°, идентичен с IV, полученным ранее (Bachmann и др., J. Amer. Chem. Soc., 1940, 62, 824). Я. К.



25667. **Исследование конденсированных циклических систем. II. А. Расщепление γ-(6-метокси-2-карбокси-1,2,3,4-тетрагидро-1-нафтил)-масляной кислоты на D- и L-изомеры. Б. Получение метиловых эфиров D- и L-1-окси-2-метил-2-карбометокси-7-метокси-1, 2, 3, 4, 9, 10, 11, 12-октагидрофенантренилуксусной кислоты.** Ч ж а н Ц з и н ь (稠環化合物的研究甲 II.γ-(6-甲氧基-2-羧基 1,2,3,4-四氫化萘-1-) 丁酸的拆開,乙. d及 l-1羥基-2-甲基-2-甲氧羰基-7-甲氧基-1,2,3,4,9,10,11,12-八氫化菲-1-乙酸甲酯的合成.張錦）,化學學報, Хуасюэ сюэбао, Acta chim. sinica, 1955, 21, № 3, 303—314 (кит., рез. англ.)

Гидрированием γ-(6-метокси-2-карбокси-3,4-дигидро-1-нафтил)-масляной к-ты в присутствии 5%-ного Pd/C по описанному методу (Bachmann W. E. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1942, 64, 974) получена одна из диастереоизомерных форм γ-(6-метокси-2-карбокси-1,2,3,4-тетрагидро-1-нафтил)-масляной к-ты (I), выход 90%. I расщеплена на оптич. антиподы при помощи бруцина в абс. CH_3OH. Бруциновая соль L-I (2 моля бруцина: 1 моль I, т. пл. 161—167°, $[\alpha]_D^{25}$ — 74,0°) менее растворима и выделяется в кристаллич. форме; после ее растворения в $CHCl_3$, встряхивания с 2 н. NaOH (4 раза) и подкисления щел. р-ра получена чистая L-I, т. пл. 171—172° (из бзл.-сп.), $[\alpha]_D^{25}$ — 123°. Упариванием маточного р-ра после отделения бруциновой соли L-I получен смолистый остаток, из которого после обычной обработки выделена D-I, т. пл. 171—172° (из бзл.-сп.), $[\alpha]_D^{25}$ +121°. Действием CH_2N_2 на L-I получен диметиловый эфир I, который после циклизации по Дикману и метилирования CH_3J превращен в жидкую смесь диастереоизомеров 1-кето-2-метил-2-карбометокси-7-метокси-1,2,3,4,9,10,11,12-октагидрофенантрена (II) (D-форма). Менее растворимый изомер, т. пл. 114—116°, $[\alpha]_D^{25}$ + 89° (в абс. сп.), выделен кристаллизацией из ацетона+петр. эфира. Аналогично из D-I

получена жидкая смесь диастереоизомерных L-II и из нее выделен менее растворимый изомер, т. пл. 114—116° (из ацетона+петр. эф.), $[\alpha]_D^{25}$ —90,4°. Из D-II и $BrCH_2COOCH_3$ по р-ции Реформатского получен диметиловый эфир 1-окси-2-метил-2-карбометокси 7-метокси-1,2,3,4,9,10,11,12-октагидрофенантрил-1-уксусной к-ты (III), (D-форма), т. пл. 86—88°, $[\alpha]_D^{25}$ +113,6° (в абс. сп.). Аналогично из L-II получен L-III, т. пл. 86—88°, $[\alpha]_D^{25}$ —113° (в абс. сп.). Я. К.

25668. Исследование конденсированных циклических систем. III. Взаимодействие 1-кето-2-метил-7-метокси-1,2,3,4,9,10,11,12-октагидрофенантрена с метиловым эфиром γ-бромкротоновой кислоты по реакции Реформатского. Чжан Цзинь (稠環化合物的研究 III.1-氧代-2-甲基-7-甲氧基-1,2,3,4,9,10,11,12-八氫化菲與 γ-溴代巴豆酸甲酯的Reformatsky 反應. 張錦), 化學學報, Хуасюэ сюэбао, Acta chim. sinica, 1955, **21**, № 3, 315—319 (кит.; рез. англ.)

Щелочным гидролизом 1-кето-2-метил-2-карбометокси-7-метокси -1,2,3,4,9,10, 11,12-октагидрофенантрена получен 1-кето-2-метил-7-метокси-1,2,3,4,9,10,11,12-октагидрофенантрен (I), выход 95%, т. пл. 116—117°. Конденсацией I с $BrCH_2CH = CHCOOCH_3$ по р-ции Реформатского получен метиловый эфир γ-(1-окси-2-метил-7-метокси-1,2,3,4,9,10,11,12-октагидрофенантрил-1)-кротоновой к-ты, из которого гидрированием над 5%-ным Pd/C с последующим гидролизом разб. р-ром KOH в CH_3OH получена Na-соль и после подкисления γ-(1-окси-2-метил-7-метокси-1,2,3,4,9,10,11,12-октагидрофенантрил-1)-масляная к-та, выход 93%, т. пл. 168—169° (из бзл.). Я. К.

25669. Бензфлуорены и бензинденофлуорены. Этьен, Ле-Берр (Sur quelques benzofluorènes et benzo-indénofluorènes. Etienne André, Le Berre André), C. r. Acad. sci., 1954, **239**, № 2, 176—178 (франц.)

Описаны аутоокисление, окисление, восстановление и другие р-ции производных бенз-[*c*]-флуорена (**Iа—д**), 6-метилбенз-[*c*]-флуорена (**IIа—д**) и бенз-[*c*]-индено-[2,1-*a*]-флуорена (**IIIа—ж**). **Iа** и **IIа** превращаются при аутоокислении в щел. среде (CH_3OK) (Weiss R. и др., Monatsh. Chem., 1932, **61**, 162; Etienne и др., Bull. Soc. chim., 1952, **19**, 750) или при нагревании на воздухе до ~300° в соответствующие флуореноны **Iб** и **IIб**. При нагревании **Iа** и **IIа** в вакууме (≲1 *мм*) происходит дисмутация этих спиртов и образуются равномолекулярные кол-ва соответствующих флуоренонов, **Iб** или **IIб** и флуоренов, **Iв** (т. пл. 128° (из сп.)) или **IIв** (т. пл. 185—186° (из этилацетата)). **Iв** и **IIв** вместе с небольшими кол-вами 5,5′-дифенил-*бис*-(7-Н-бенз-[*c*]-флуоренила-7,7′) (**IV**), т. пл. 330—331° (из ксилола) или его 6,6′-диметилпроизводного, т. пл. 365—366° (из ксилола), могут быть получены также восстановлением соответственно **Iг** или **IIг** Zn и CH_3COOH. Из **Iг** и KOH в CH_3OH в присутствии диоксана получен 5,5′-дифенил-*бис*-(7-Н-бенз-[*c*]-флуоренилиден-7,7′), т. пл. 280° (из бзл.) и незначительное кол-во **Iб**. Кипячением **Iг** и **IIг** в CH_3COOH в присутствии CH_3COOK получен **Iд**, т. пл. 127—129°, или **IIд**, т. пл. 178—179° (из сп.). Восстановлением **IIIа** действием KBH_4 в CH_3OH и $CHCl_3$ получен **IIIб**, т. пл. 310—313°; в щел. среде **IIIб** легко аутоокисляется обратно до **IIIа**. Нагреванием **IIIб** при т-ре плавления или в кипящем $C_{10}H_8$ в вакууме получен **IIIв**, т. пл. 255° (из ксилола), обработкой **IIIв** N-бромсукцинимидом в CCl_4 получен **IIIг**, т. пл. 252—253° (из ксилола); **IIIв** и **IIIг** при окислении SeO_2 в CH_3COOH дают **IIIа**. Восстановлением **IIIв** KBH_4 в спирте и $CHCl_3$ (кипение) получен **IIIд**, т. пл. 263—264° (из диоксана). Обработкой **IIIб** HBr в CH_3COOH получают **IIIе**, т. пл. 315—318° (из диоксана); восстановлением **IIIе** получен **IIIж**, т. пл. 218—219° (из ксилола). П. К.

Iа-д, IIа-д   IIIа-ж   IV

I R″=H, **II** R″=CH_3 (**а** R=OH, R′=H; **б** R+R′=O; **в** R=R′=H; **г** R=Br, R′=H; **д** R=$COCH_3$, R′=H); **III** (**а** R+R′=R″+R‴=O; **б** R=R″=OH, R′=R″=H; **в** R+R′=O, R″=R‴=H; **г** R+R′=O, R″=Br, R‴=H; **д** R=OH, R′=R″=R‴=H; **е** R=R″=Br, R′=R‴=H; **ж** R=R′=R″=R‴=H)

25670. Раскрытие фуранидинового кольца хлорангидридами кислот. Луткова В. И., Куценко Н. И., Иткина М. И., Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 11, 2102—2104

При выяснении механизма и условий р-ции раскрытия фуранидинового кольца установлено, что фуранидин (I) под действием $POCl_3$ и $SOCl_2$ в присутствии небольшого кол-ва $ZnCl_2$ дает 4,4′-дихлордибутиловый эфир (II) с примесью 1,4-дихлорбутана (III). При увеличении кол-ва $ZnCl_2$ до 10% от веса I в основном получен III с примесью II. Установлено, что II является промежуточным продуктом при получении III из I. К смеси 72 *г* I и 1 *г* безводн. $ZnCl_2$ при 60° постепенно добавляют 119 *г* $SOCl_2$, нагревают при 120° до прекращения выделения SO_2, выливают в насыщ. р-р NaCl, отделяют органич. слой и получают III, выход 17%, т. кип. 48—50°/13 *мм*, n_D^{20} 1,4520, d_4^{20} 1,1280, и II, выход 64,3%, т. кип. 126—128°/13 *мм*, n_D^{20} 1,4568, d_4^{20} 1,0810. Аналогично из 1 моля I и $ZnCl_2$ (до 10% от веса I) получают III, выход 71,0%, и II, выход 14,2%. К смеси 102 *г* $POCl_3$ и 12 *г* безводн. $ZnCl_2$ при 60—70° добавляют 72 *г* I, нагревают до 100—107°, по охлаждении добавляют 75 *мл* воды и по прекращении выделения HCl (газа) отделяют III, выход 60%, и II, выход 7%. Аналогично из 1 моля I и $POCl_3$ в присутствии 0,5 *г* $ZnCl_2$ получают II, выход 55%, и III, выход 12%, а из 75 *г* II получают III, выход 57,5%. Р. Ж.

25671. Синтез некоторых производных 5-нитрофурфурола и их антибактериальная активность in vitro. Фенек, Томмазини, Ла-Роза (Sintesi di alcuni derivati del 5-nitrofurfurolo e loro attivita' antibatterica in vitro. Fenech G., Tommasini A., La Rosa C.), Farmaco Ed. scient., 1955, **10**, № 7, 398—412 (итал.; рез. англ.)

Для продолжения изучения антибактериальной активности производных фурфурола (см. РЖХим, 1955, 13982) синтезирован ряд продуктов конденсации 5-нитрофурфурола (I) с ароматич. аминами. В зависимости от природы ароматич. амина конденсация с I приводит к различным соединениям. При р-ции I с анилином (II), *n*-толуидином (III), *o*-толуидином (IV), бензидином (V), *o*-толидином (VI) и гидразидом изоникотиновой к-ты (VII) образуются Шиффовы основания типа (VIII). При р-ции I с ароматич. аминами, содержащими отрицательные заместители: *o*-аминобензойной к-той (IX), метиловым эфиром IX (X), этиловым эфиром *n*-аминобензойной к-ты (XI), *n*-аминосалициловой к-той (XII), *n*-аминобензолсульфокислотой (XIII), уретаном (XIV), *n*-аминоацетофеноном (XV), *n*-аминоазобензолом (XVI), *o*-нитроанилином (XVII) и *o*-хлор-

анилином (**XVIII**) образуются соединения типа $RNHC(NO_2)CH{=}CHCOCH_2NR$ (**XIXa**) или $RNHCHCOCH{=}{=}CHCH(NO_2)NR$ (**XIXб**). **VIII** характеризуются $\lambda_{макс}$ 360—370 *мμ*; у **VIII**, полученных из **V** и **VI**, а также у **XIX** этот максимум отсутствует. **VIII** обнаружили заметную антибактериальную активность in vitro по отношению к *E. typhi*, *E. coli*, *S. aureus*, *Str. equi*. Из в-в типа **XIX** аналогичной активностью обладают только **XIX** (R=*o*-карбометоксифенил) и **XIX** (R=*n*-$CH_3COC_6H_4$).

O_2N NR CH VIII

Все **XIX** активны по отношению к *Str. equi*. К охлажд. льдом р-ру 0,46 *г* **II** в 500 *мл* воды добавляют прокипяченный в течение нескольких минут р-р 1,21 *г* 5-нитрофурфурилидендиацетата (**XX**) в 8 *мл* смеси CH_3OH + вода + конц. H_2SO_4 (2 : 1 : 1 по объему) и присыпают 10 *г* CH_3COONa, получают 0,62 *г* **VIII** (R = C_6H_5), т. пл. 127—128° (из бзл.). Аналогично из 0,53 *г* **II₁** и 1,21 *г* **XX** получают 0,85 *г* **VIII** (R=*n*-$CH_3C_6H_4$), т. пл. 130—130,5° (из сп.); из 1,07 *г* **IV** в 800 *мл* воды и 2,42 *г* **XX** — 1,5 *г* **VIII** (R=*o*-$CH_3C_6H_4$), т, пл. 66—67° (из циклогексана). К 2,42 *г* **XX** в 8 *мл* CH_3OH и 4 *мл* воды добавляют 0,92 *г* **V** в 8 *мл* CH_3OH и 2,2 *г* CH_3COONa в 2 *мл* воды, нагревают 30 мин. на водяной бане, получают 1,62 *г* **VIII** (R = $C_6H_4C_6H_4N = CHC = CHCH = C(NO_2)O$, в виде неплавящегося порошка. К теплому р-ру 1,06 *г* **VI** в 50 *мл* CH_3OH и 400 *мл* воды добавляют 20 *г* CH_3COONa и по каплям р-р 2,42 *г* **XX** в водно-метанольной H_2SO_4 (см. выше); через несколько часов (охлаждение льдом) выделяют 1,8 *г* **VIII** (R=$C_6H_3(CH_3)C_6H_3(CH_3)N{=}{=}CHC = CHCH = C(NO_2)O$), т. пл. 105—110° (разл.; из гликоля + вода, 3,5 : 1). Сернокислый р-р 3,63 *г* **XX** и 2,07 *г* **VII** в 15 *мл* воды умеренно нагревают и охлаждают льдом, получают **VIII** (R = $NHCOC_5H_4N$-γ). Аналогично **VIII** (R = C_6H_5) из 0,68 *г* **IX** в 250 *мл* воды и 1,21 *г* **XX** получают 0,3 *г* **XIX** (R = *o*-$HOOCC_6H_4$), микрокристаллич. кирпично-красный порошок (из сп. + вода, 1 : 1) не плавится. 0,64 *г* **X** по каплям прибавляют к полученному обычным образом теплому р-ру 1,21 *г* **XX**, выход **XIX** (R = *o*-$CH_3OOCC_6H_4$) 1,15 *г*, т. пл. 89—92° (разл.; из $C_5H_{11}OH$); аналогично из 1,21 *г* **XX** и 0,82 *г* **XI** в 8 *мл* CH_3OH получают 0,70 *г* **XIX** (R = *n*-$C_2H_5OOCC_6H_4$), т. пл. 209—210° (разл.; из сп.). К 3,62 *г* **XX** и 1,33 *г* **XIV** при охлаждении охладительной смесью прибавляют по каплям 2 *мл* конц. HCl, через 15 мин. приливают 2 *мл* спирта, осторожно нагревают, через несколько минут выделяют 3,5 *г* **XIX** (R = $COOC_2H_5$), т. пл. 147—148° (из сп.). Из р-ра 1,21 *г* **XX** и 0,7 *г* **XII** в 10 *мл* CH_3OH (нагревание на водяной бане 1 час) получают 1,15 *г* **XIX** (R = 3-OH-4-$HOOCC_6H_3$), неплавящийся порошок. Из сернокислого р-ра 1,21 *г* **XX** и 0,95 *г* **XIII** в 15 *мл* воды (нагревание несколько минут, охлаждение несколько часов) получают 0,75 *г* **XIX** (R = *n*$HO_3SC_6H_4$), кристаллы (из воды), не плавятся. Из 0,68 *г* **XV** в 10 *мл* воды и сернокислого р-ра **XX** (охлаждение льдом) получают 1,5 *г* **XIX** (R = *n*$CH_3COC_6H_4$), т. пл. 137—138° (разл.; из монометилгликоля + вода, 1 : 1). В обычных условиях 1,21 *г* **XX** и 0,63 *г* **XVI** в 5 *мл* CH_3OH дают 0,75 *г* **XIX** (R = $C_6H_4N = NC_6H_5$-*n*), т. разл. 250° (из сп.); аналогично 1,21 *г* **XX** и 0,69 *г* **XVII** (нагревание на водяной бане 30 мин.) образует **XIX** (R = $C_6H_4NO_2$-*o*), т. пл. 140—146° (из $C_5H_{11}OH$). 0,63 *г* **XVIII** добавляют по каплям к сернокислому р-ру 1,21 *г* **XX**, нагревают несколько минут, охлаждают (~0°) несколько дней, получают 0,6 *г* **XIX** (R = C_6H_4Cl-*o*), т. пл. 132° (разл; из $C_5H_{11}OH$). Л. Я.

25672. Производные 4-нитросалицилового альдегида. Сообщение 2. Хлоргидрат 6-аминокумарона и некоторые органические соединения, образующие комплексы с ионами тяжелых металлов. Гансер, Румпф (Dérivés de l'aldéhyde nitro-4-salicylique. 2-e communication. Le chlorhydrate de l'amino-6-coumarone et quelques composés organiques fournissant des complexes chélatés avec des ions de métaux lourds. Gansser Ch., Rumpf P.), Helv. chim. acta, 1954, **37**, № 2, 437—443 (франц.)

Описано получение хлоргидрата 6-аминокумарона (**I**) восстановлением 6-нитрокумарона при небольшом давлении H_2 и нагревании над скелетным Ni с последующим пропусканием в р-р HCl (газа); **I**, т. пл. 204—205° (разл.; из сп.-эф.). Нагреванием эквимолярных кол-в соответствующих альдегидов с изоникотиноилгидразином в спирт. или водно-спирт. р-рах синтезированы изоникотиноилгидразоны *n*-нитросалицилового (**II**), т. пл. 292° (разл.; из сп.), и *n*-ацетиламино-*o*-хлорбензойного (**III**), т. пл. 281° (разл.), альдегидов. **II** восстановлен над скелетным Ni в изоникотиноилгидразон *n*-аминосалицилового альдегида (**IV**), выход 100%, т. пл. 251—252° (разл.; моногидрат). Показано, что при получении 2-оксифенилтиомочевины нагревание исходных *o*-аминофенола и KCNS в водн. р-ре дает лучшие результаты, чем нагревание голым огнем. Исследована антитуберкулезная активность **II**, **III**, **IV** и некоторых в-в, способных образовывать комплексные соли с ионами тяжелых металлов. Сообщение 1 см. РЖХим, 1955, 28924. Д. В.

25673. О димере кротонового альдегида и его производных. Делепин, Амьяр, Бадош, Компаньон, Оро, Жак, Вильмар (Sur le dimère de l'aldéhyde crotonique et ses dérivés. Delépine Marcel, Amiard Gaston, Badoche Marius, Compagnon Patrice, Horeau Alain, Jacques Jean, Willemart Antoine), Ann. chimie, 1955, **10**, jan.-fevr., 5—34 (франц.)

Установлено строение димера кротонового альдегида (**I**), полученного действием H_2SO_4 на паральдегид; исследованы некоторые р-ции и производные **I**. Строение углеродного скелета **I** доказано гидрированием 2,6-эпоксигептен-3-карбоновой-3 к-ты (**II**) (полученной окислением **I** и разделенной в виде солей эфедрина на оптич. изомеры) над скелетным Ni или над Pt (из PtO_2); в первом случае часть **II** изомеризуется в неизменяющуюся в этих условиях гептен-2 к-ту (**III**), а часть гидрируется в 2,6-эпоксигептанкарбоновую-3 к-ту (**IV**), строение которой подтверждено образованием при действии HBr 6-бромгептена-2, превращенного р-цией с CH_3COOAg в гептен-5-ол-2; во втором случае получены два изомера **IV** и некоторые продукты их превращений; в этих условиях **III** также гидрируется в **IV**. Положение двойных связей доказано диеновым синтезом 1,3,7-триметил-5,6,7,10-тетрагидроизохромандикарбоновой к-ты из малеинового ангидрида и 3-пропенил-2,6-эпоксигептена-2 (**V**), полученного дегидратацией вторичного спирта (**VI**). **I** образует с ароматич. аминами Шиффовы основания, которые, присоединяя по двойной связи вторую молекулу амина, превращаются в амино-имины, гидролизуемые к-тами в аминоальдегиды, циклизующиеся в дигидрохинолины. Синтезированы амиды *цис*- и *транс*-**II**, превращенные в амины и далее в спирты, а также насыщ. спирт, соответствующий **I**. Показано, что одновременно с **I** образуется незначительное кол-во тримера кротонового альдегида, окисленного в со-

H_3C O CH_3 R

I R=CHO, II R=COOH
V R=CH=CHCH₃
VI R=CHOHCH₂CH₃

ответствующую к-ту, изомеризованную в присутствии скелетного Ni; получены хлорангидриды обеих к-т и исследованы продукты их гидрирования. Д. В.

25674. Синтезы в ряду пирана. Сообщение I. Превращение α-оксиметилен-δ-лактонов в эфиры 2-метокситетрагидропиранкарбоновой-3 кислоты. Корте, Махлейдт (Synthesen in der Pyranreihe; 1. Mitteilung: Die Umlagerung von α-oxymethylen-δ-lactonen zu 2-methoxy-tetrahydropyran-carbonsäure-(3)-estern. Korte Friedhelm, Machleidt Hans), Chem. Ber., 1955, **88**, № 1, 136—143 (нем.)

Найдено, что α-оксиметилен-β-метил-δ-капролактон (I) в 3%-ном р-ре HCl в CH_3OH превращается в 2-метокси-3-карбметокси-4,6-диметилтетрагидропиран (II). При нагревании II в присутствии каталитич. кол-ва H_2SO_4 образуется с отщеплением CH_3OH 3-карбметокси-4,6-диметил-5,6-дигидро-4-Н-пиран (III). Омыление II р-ром NaOH дает 2-метокси-4,6-диметилтетрагидропиранкарбоновую-3 к-ту. I получен конденсацией β-метил-δ-капролактона с $HCOOCH_3$ в присутствии Na, выход 64%, т. пл. 68—68,5°. В тех же условиях β-метил-Δβ,γ-δ-гексенолактон (IV) не конденсируется с $HCOOCH_3$, а превращается в β-метилсорбиновую к-ту (V), каталитич. гидрированием которой получена β-метилкапроновая к-та (VI). Превращение IV в V идет через стадию образования β-метил-Δα,β-δ-гексенолактона (VII). Подобно IV β,δ-диметил-Δβ,γ-δ-гексенолактон (VIII) дает β,δ-диметилсорбиновую к-ту (IX). V в присутствии H_2SO_4 легко циклизуется в VII. Аналогично циклизуется IX. α-оксиметилен-γ-бутиролактон (X) превращается в 5%-ном р-ре HCl в абс. CH_3OH в 2-метокси-3-карбметокситетрагидрофуран (XI), который при нагревании с 3 каплями H_2SO_4 образует 3-карбметокси-4,5-дигидрофуран (XII). X получают конденсацией бутиролактона (XIII) с $HCOOC_2H_5$ в присутствии Na, выход 19,5%, т. кип. 68°/0,03 *мм*, т. пл. 72,5—73,5° (из абс. диоксана + петр. эфир). При применении р-ра $(NH_4)_2SO_4$ (для повышения выхода X высаливанием) образуется ω,ω'-имино-*бис*-[α-метилен-γ-бутиролактон] (XIV), т. пл. 225—227°, который превращается в XI в 35%-ном р-ре HCl в абс. CH_3OH. В р-р 40 *г* I в 350 *мл* абс. CH_3OH пропускают сухой HCl до достижения конц-ии HCl 3%. Через 12 час. (~20°) добавляют р-р 80 *г* K_2CO_3 в 1 *л* воды, экстрагируют эфиром, и фракционированием получают II в виде масла, выход 58%, т. кип. 56—57,5°/2 *мм*. Аналогично нагреванием X в 5%-ном р-ре HCl в абс. CH_3OH в течение 10 час. получают XI, выход 57,3%, т. кип. 84—85°/12 *мм*. 10 *г* II нагревают с несколькими каплями H_2SO_4 при 135—145° в токе азота 1,5 часа; при этом отгоняется 1,8 *мл* CH_3OH. После нейтр-ции смеси K_2CO_3 и перегонки в вакууме получают III, выход 82%, т. кип. 91—92°/12 *мм*. Аналогично из XI получают XII, выход 60,3%, т. кип. 75—76°/11 *мм*, при стоянии кристаллизуется. К суспензии 0,2 *г-атом*. Na в 200 *мл* абс. эфира прибавляют 0,2 *мл* CH_3OH и затем по каплям р-р 0,2 моля IV и 0,2 моля $HCOOCH_3$ в 50 *мл* абс. эфира. Через 12 час. смесь разлагают водой, отгоняют эфир, фильтруют и подкисляют 30 *мл* конц. HCl; выход V 59,6%, т. пл. 106—107° (из воды), УФ-спектр λ 265,2 *мμ*, lg ε 4,2. Из V гидрированием на Pd/C (17°, 6 час.) получают VI, выход 73,4%, т. кип. 108°/12 *мм*. К суспензии 0,1 *г-атом*. Na в 125 *мл* эфира добавляют 0,1 моля C_2H_5OH и через 12 час. 0,1 моля VIII в 300 *мл* абс. эфира, выпавшую Na-соль растворяют в H_2O и подкислением выделяют IX, выход 85,8%, т. пл. 67,5°. Аналогично VII дает V, выход 83,2%, 3 *г* V растворяют в 15 *мл* конц. H_2SO_4 и через 12 час. р-р добавляют по каплям к 350 *мл* воды, экстрагируют эфиром, отгоняют эфир и перегонкой остатка получают в-во, выход 200 *мг*, т. кип. 125°/13 *мм*, по т-ре кипения и ИК-спектру идентичное VII. В. С.

25675. Ряд пирона. Часть II. 4,5,6-триарилпироны-2. Солиман, Эль-Холи (Pyrone series. Part II. 4,5,6-triaryl-2-pyrones. Soliman Gabra, El-Kholy Ibrahim El-Sayed), J. Chem. Soc., 1955, Aug., 2911—2915 (англ.)

Конденсация дезоксибензоина (I) с этиловым эфиром фенилпропиоловой к-ты (II) в присутствии C_2H_5ONa приводит к этиловому эфиру (*транс*-III) *транс*-β-дезилкоричной к-ты (*транс*-IIIa) и 4,5,6-трифенилпирону-2 (IV), образование которого объясняется циклизацией промежуточно образующегося *цис*-III. При щел. расщеплении IV получена смесь *цис*-IIIa и 5-оксо-3,4,5-трифенилпентен-3-овой к-ты (V). Найдено, что из *транс*-III в присутствии следов HCl (к-ты) (в р-ре CH_3OH) образуется метиловый эфир V (Va). При действии на Va C_2H_5ONa или спирт. р-ра KOH образуется лишь IV (а не смесь *транс*-III и IV, как можно было бы ожидать). Строение V доказано озонолизом до бензила (VI) и метилового эфира бензоилуксусной к-ты, идентифицированного гидролизом до ацетофенона (VIa), (2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 248°) (тогда как озонолиз *цис*-III приводит к VI, щавелевой и бензойной к-там; образование дибензоилфенилметана констатировать не удалось). Авторы считают, что наличие в молекуле III группировки OCCHC=CCO хорошо объясняет подвижность двойной связи, легкость образования IV как из *цис*-III, так и из Va и присутствие V среди продуктов щел. гидролиза IV. Взаимодействие II с 4-метокси-(Ia) и 4,4'-диметоксидезоксибензоином (Iб) протекает аналогично описанному для I и приводит соответственно к смеси 6-*n*-метоксифенил-4,5-дифенилпирона-2 (IVa) с этиловым эфиром (*транс*-VII) *транс*-β-4-метоксидезилкоричной к-ты (*транс*-VIIa) и 5,6-ди-*n*-метоксифенил-4-фенилпирона-2 (IVб) с этиловым эфиром (*транс*-VIII) *транс*-β-4,4'-диметоксидезилкоричной к-ты (*транс*-VIIIa). Из *транс*-VII аналогично Va получен метиловый эфир (IX) 5-оксо-3,4-дифенил-5-*n*-метоксифенилпентен-3-овой к-ты (IXa). При щел. расщеплении IVa получена смесь *цис*-VIIa и IXa, а циклизация *цис*-VII и IX аналогично *цис*-III и Va вновь приводит к IVa. При конденсации II с *мезо*-С-метилдезоксибензоином (X) получен этиловый эфир β-(1-бензоил-1-фенилэтил)-коричной к-ты (XI). *мезо*-С-фенилдезоксибензоин с II не реагирует. Пиролиз *цис*-IIIa и V приводит к *транс*-1-оксо-1,2,3-трифенилбутену-2 (*транс*-XII). Строение *транс*-XII установлено на основании следующих данных: *транс*-XII не реагирует с реактивами на CO-группу и его озонолиз приводит к VI и VIa, тогда как *цис*-XII (имеющий более низкую т-ру плавления) при окислении дает VIa и C_6H_5COOH, а изомерный им кетон $C_6H_5CH[C(C_6H_5)=CH_2]COC_6H_5$ образует при озонолизе CH_2O и дает оксим. Пиролиз *цис*-VIIa аналогично *цис*-IIIa приводит к *транс*-1-*n*-метоксифенил-1-оксо-2,3-дифенилбутену-2 (XIII). 1 моль I и 1 моль II прибавляют при ~0° к суспензии 1 моля C_2H_5ONa в эфире, оставляют на 2 дня при ~0°, выливают в воду и получают IV, выход 4,5 *г*, т. пл. 246°; побочно образуются *транс*-III, т. пл. 127° (разл.; из бзл.-петр. эф.), $[\alpha]_D^{20}$ + 10,9° (*c* 2,21; бзл.), C_6H_5COOH и *цис*-IIIa, т. пл. 190° (разл.; из бзл.); при проведении конденсации I и II при ~20° получены IV и *транс*-III с выходами соответственно 2,5 *г* и 4,6 *г*. 3 *г* IV кипятят в течение 6 час. с 40 *мл* 10%-ного р-ра KOH в CH_3OH, отгоняют CH_3OH, разбавляют водой, извлекают эфиром и получают: из водн. слоя C_6H_5COOH и β-бензилкоричную к-ту, т. пл. 169° (из бзл.-петр. эф.), метиловый эфир, т. пл. 56° (из петр. эф.), а из эфирного слоя — *цис*-XII, т. пл. 90°. При окислении 0,4 *г* *цис*-XII (15 *мл* лед. CH_3COOH,

0,4 *г* CrO_3 в 5 *мл* лед. CH_3COOH + несколько капель воды, 1 час; ~16 час., ~20°) получена C_6H_5COOH (0,2 *г*) и **VIа**, 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 248°. 4 *г* **IV** нагревают в 60 *мл* 5%-ного р-ра KOH в CH_3OH до растворения, разбавляют водой, извлекают эфиром, подкисляют водн. слой, извлекают эфиром, экстракт выпаривают, остаток кипятят с циклогексаном, фильтруют, осадок подвергают фракционной кристаллизации из C_6H_6 и получают из первой фракции с т. пл. 180° (фильтрат — р-р А) *цис*-**IIIа**, метиловый эфир (*цис*-**IIIб**) (из *цис*-**IIIа** и CH_2N_2), т. пл. 130° (из CH_3OH или бзл.-петр. эф.), $[\alpha]^{20}_D$ + 14,8° (*с* 2,03; бзл.); *цис*-**III** (1 *г* Ag-соли *цис*-**IIIа**, 5 *г* C_2H_5J, кипячение 2 часа), т. пл. 93° (из петр. эф.). *цис*-**III** и *цис*-**IIIб** не изменяются при нагревании со спиртом, содержащим следы HCl, и дают **IV** при обработке 1 молем C_2H_5ONa в эфире, или в спирте — несколькими каплями 5%-ного спирт. р-ра KOH. Из р-ра А получают **V**, т. пл. 149° (разл.), **Vа** (из **V** и CH_2N_2), т. пл. 107° (из CH_3OH); **Vа** получен также при кипячении (30 мин.) 1 *г* *транс*-**III** в 30 *мл* CH_3OH, содержащем 3 капли конц. HCl, причем образуется также 0,1 *г* **IV**. 0,5 *г* *цис*-**IIIа** нагревают при т-ре немного выше ее т-ры плавления до прекращения выделения CO_2, остаток растворяют в кипящем петр. эфире и получают *транс*-**XII**, т. пл. 105°. Аналогично **IV** из 5 *г* **II** и 6,5 *г* **Iа** или 7,4 *г* **Iб** получены соответственно: **IVа**, выход 3,3 *г*, т. пл. 200° (из бзл.), и *транс*-**VIIа**, выход 4,4 *г*, т. пл. 151° (разл.; из бзл.-петр. эф.) (побочно образуются *п*-анисовая к-та и *цис*-**VIIа**), и **IVб**, выход 3,1 *г*, т. пл. 153° (из CH_3OH), и *транс*-**VIII**, выход 6,8 *г*, т. пл. 150° (разл.). Расщепление **IVа** под действием р-ра KOH в CH_3OH протекает аналогично **IV** и приводит к *цис*-**VIIа**, т. пл. 196° (из бзл.), метиловыйэфир *цис*-**VIIа**, т. пл. 140° (из CH_3OH), и неочищ. **IXа**, т. пл. 163° (разл.). Аналогично **Vа** из 0,5 *г* *транс*-**VII** получен **IX**, т. пл. 113° (из CH_3OH), одновременно образуется также **IVа**, выход 0,15 *г*; **IX** получен также при метилировании неочищ. **IXа**. При декарбоксилировании *цис*-**VIIа** аналогично *цис*-**IIIа** получен **XIII**, т. пл. 100° (из петр. эф.). Аналогично **IV** из 6 *г* **X**, 5 *г* **II** и 1,95 *г* C_2H_5ONa получен **XI**, выход 1,2 *г*, т. пл. 113° (из CH_3OH). Часть I см. РЖХим, 1955, 21219. В. З.

25676. Фуранокумарины и кумарино-α- и γ-пироны. Шах, Шах (Furanocoumarins and coumarino-α- and γ-pyrones. Shah D. N., Shah N. M.), J. Organ. Chem., 1954, 19, № 12, 1938—1943 (англ.)

Синтезирован ряд производных фуранокумаринов (**Iа — г**) без заместителей в пироновом кольце. Ацетилированием *о*-оксиацилкумаринов $(CH_3CO)_2O$ в присутствии CH_3COONa получены хромоно-α-(**IIа — г**)

Iа R=CH_3, R′=H; **б** R=C_6H_5, R′=H; **в** R=CH_3, R′=C_6H_5; **г** R=CH_3, R′=Cl; **IIа** R=$COCH_3$, R′=H; **б** R=$COCH_3$, R′=C_6H_5; **в** R=H, R′=Cl; **г** R=H, R′=Br; **IIIа** R=H; **б** R=C_2H_5; **в** R=Cl; **IIIа—в** R′=H, R″=C_6H_5; **V** R=H, R′=C_6H_5, R″=CH_3

или кумарино-α-(**IIIа — в**) пироны; при ацетилировании 7-окси-8-ацетилкумарина (**IV**) в присутствии $C_6H_5CH_2COONa$ получен 3′-фенил-4′-метилкумарино-5′, 6′ (7,8)-α-пирон (**V**); **II**, **III** и **V** не дают окраски с $FeCl_3$, **II** реагирует со щелочью, образуя исходный кетокумарин, **II г** с C_6H_5CHO дает стирильное производное (**VI**). Смесь 1 *г* **IV**, 1 *г* $BrCH_2COOC_2H_5$ и 1 *г* K_2CO_3 в 100 *мл* ацетона кипятят 20 час. и получают этиловый эфир (8-ацетилкумаринил-7)-оксиуксусной к-ты (**VII**), выход 0,6 *г*, т. пл. 117° (из сп.). 1 *г* **VII** в 10 *мл* 8%-ной щелочи нагревают 1 час, подкисляют и получают (8-ацетилкумаринил-7)-оксиуксусную к-ту (**VIII**), выход 0,7 *г*, т. пл. 208° (из сп.). Нагревают 0,5 *г* **VIII**, 2 *г* CH_3COONa, 10*г* $(CH_3CO)_2O$ при 160—170° 1 час, выливают в воду и получают **Iа**, выход 0,3 *г*, т. пл. 148° (из сп.). Аналогично через этиловый эфир (8-бензоилкумаринил-7)-оксиуксусной к-ты (т. пл. 174°) и (8-бензоилкумаринил-7)-оксиуксусную к-ту (т. пл. 160°) получают **Iб**, т. пл. 121°; из (8-ацетил-6-этилкумаринил-7)-оксиуксусной к-ты (т. пл. 155°) получают **I в**, т. пл. 111°; из этилового эфира (6-хлор-8-ацетилкумаринил-7)-оксиуксусной к-ты (т. пл. 147°) через (6-хлор-8-ацетилкумаринил-7)-оксиуксусную к-ту (т. пл. 195°) получают **Iг**, т. пл. 219°. Смесь 1,5 *г* **IV**, 7 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 3,5 *г* CH_3COONa кипятят 12 час. при 160—170°, выливают в воду и получают **IIа**, выход 0,8 *г*, т. пл. 227° (из сп.); 1 *г* **IIа** растворяют в 10 *мл*, 15%-ного спирт. р-ра KOH, кипятят 3 часа, подкисляют и получают **IV**, т. пл. 108° (из сп.). Аналогично **IIа** получены: **IIб**, т. пл. 246°; **IIв**, т. пл. 296°, и **II г**, т. пл. 305°; **VI**, т. пл. 132° (из сп.). Нагревают (160—170°, 12 час.) 1 *г* 7-окси-8-бензоилкумарина, 10 *мл* $(CH_3CO)_2O$, 5 *г* CH_3COONa и получают **IIIа**, т. пл. 238° (из сп.); аналогично получены **IIIб**, т. пл. 180°, и **IIIв**, т. пл. 250°. Нагревают 3 *г* **IV** с 10 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 3 *г* $C_6H_5CH_2COONa$ (12 час., 160—170°) и получают **V**, т. пл. >305° (из CH_3COOH). З. М.

25677. Новое изомерное превращение в флавонах. Мукерджи, Сешадри (A new isomeric change in the flavonoids. Mukerjee S. K., Seshadri T. R.), Chemistry and Industry, 1955, № 11, 271—275 (англ.)

Обзор работ по изомеризации флавонов, флаванолов, флаванонов, солей флавилия, фуранохромонов. Библ. 52 назв. С. Б.

25678. Исследования производных флавона. VI. Новое применение термической конденсации для синтеза. Пийон (Recherches sur les dérivés flavoniques. VI. Nouvelles applications de synthèse par condensation thermique. Pillon Daniel), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 1, 39—44 (франц.)

В продолжение прошлых работ (РЖХим, 1954, 46302; сообщение V, РЖХим, 1954, 46304) применен метод термич. конденсации полифенолов с эфирами кетокислот (C. r. Acad. sci., 1952, 234, 444) для синтеза новых производных бензпирона. 0,048 моля пирокатехина и 0,04 моля $C_6H_5COCH_2COOC_2H_5$ (**I**) нагревают 1,5 часа при 250°, извлечением 5%-ным NaOH с последующим подкислением щел. р-ра выделяют 8-оксифлавон (**II**), выход 1,6%, т. пл. 252,5—253° (из сп.); ацетильное производное (АЦ), т. пл. 152° (из сп.). **II** по свойствам сходен с 2-фенил-8-оксихинолином (**III**), что объясняется их структурной аналогией. Кривые поглощения **II** и **III** в УФ-спектре (сп., 95°) обнаруживают их полное сходство в области 230—300 *мμ*, а также влияние OH в **II** на положение максимума на кривой. Конденсацией эквимолярных кол-в 1,5-диоксинафталина и **I** (0,5 часа, 240°) получен *о*-оксибенз-[7,8]-флавон (**IV**), выход 19%, т. пл. 324—326° (возогнан); АЦ, т. пл. 211—212° (из сп.). Нагреванием (12 мин., 240—280°) монометилового эфира флороглюцина (**V**), т. пл. 72—75° (из бзл.) с **I** получен 5-метокси-7-оксифлавон (**VI**), выход 9,25%, т. пл. 298—300° (из сп.) (отделен растворением в 5%-ном NaOH), и его изомер — 7-метокси-5-оксифлавон, выход 31,5%, т. пл. 164—165° (нерастворим в водн. NaOH). При гидрировании **VI** над Pd/C получен 2-метокси-4,6-диоксидигидрохалкон (**VII**), выход 60%, т. пл. 189—190° (из CH_3OH).

Из **V** и эфира вератроилуксусной к-ты (10 мин., 250—280°) получен 3′, 4′, 5-триметокси-7-оксифлавон **(VIII)**, выход плохой, т. пл. 280—282° (из сп.), растворим в 5%-ном NaOH; АЦ, т. пл. 174—176°, и изомерный 3′, 4′, 7-триметокси-7-оксифлавон **(IX)**, выход 13,7%, т. пл. 166—168° (из сп., подкисл. HCl). Нагреванием (45 мин., 270—320°) этилового эфира 2,3,4-триметоксибензоилуксусной к-ты **(X)** с резорцином **(XI)** получен 2′, 3′, 4′-триметокси-7-оксифлавон **(XII)**, выход 4,3%, т. пл. 195—200° (из сп.); АЦ, т. пл. 144—145° (из сп.). Конденсацией 0,02 моля этилового эфира α-нафтоилуксусной к-ты **(XIII)** с 0,024 моля **XI** (30 мин. при 100—275°; 20 мин., 275—290°) получен 5-окси-2-(α-нафтил)-хромон **(XIV)** выход 1,74%, т. пл. 186—187° (из сп.), нерастворим в 5%-ном NaOH, и 7-окси-2-(α-нафтил)-хромон **(XV)** очищен возгонкой, выход 26,1%, т. пл. 260° (из сп.); АЦ, т. пл. 111—113° (из сп.). Для **XV**, полученного ранее иным путем (Virkar, Shah, J. Univ. Bombay, 1943, **11**, Pt 3, 140), приведена другая т-ра плавления; это дало повод предположить, что в результате конденсации **XIII** с **XI** образовалось не производное хромона, а 7-окси-4-(α-нафтил)-кумарин **(XVI)**; однако **XVI** (синтезирован по методу Пехмана действием 75%-ной H_2SO_4 при 0° на смесь **XIII** и **XI**) имеет т. пл. 294—295°; АЦ, т. пл. 122—123°. Различие свойств **XV**, полученных разными методами, может быть объяснено различным пространственным строением: большей или меньшей степенью планарности молекулы. При нагревании до 240° 0,024 моля **V** с 0,024 моля **XIII** образуется 5,7-диокси-2-(α-нафтил)-хромон **(XVII)**, выход 10%, т. пл. 288—290° (из сп.). **X** синтезирован сложно-эфирной коденсацией 2,3,4-триметоксиацетофенона с $CO(OC_2H_5)_2$; **X** выделяют извлечением разб. NaOH, подкислением щел. р-ра и экстрагированием эфиром; кристаллизуется после отгонки эфира через 2 месяца при 0°. Аналогично из 42,5 *г* метил-α-нафтилкетона получают **XIII**, выход 18,9 *г*, т. кип. 220—225°/20 *мм*. Приведены кривые УФ-спектров **II**, **III**, АЦ **II**, **IV**, АЦ **IV**, а также УФ-спектры **VI** — **IX**, **XII**, **XIV** — **XVII**, АЦ **VIII**, **XII**, **XV** и **XVI**. С. С.

25679. Синтез эстрогенных производных изофлавона. Иодер, Чжэн, Берроз (Synthesis of estrogenic isoflavone derivatives. Yoder Lester, Cheng Edmund, Burroughs Wise), Proc. Iowa Acad. Sci., 1954, **61**, 271—276 (англ.)

Описан полный синтез природных производных изофлавона (I): дайдзеина **(Iа)**, формононетина **(Iб)**, генистеина **(Iв)** и биоканина А **(Iг)**, обладающих

I R″=H, **а** R=R′=H; **б** R=H, R′=CH_3; **в** R=OH, R′=H; **Iг** R=OH, R′=CH_3; **IX** R″=COOH

экстрогенными свойствами. **I** синтезированы взаимодействием *n*-OH-**(II)** или *n*-$CH_3OC_6H_4CHO$ **(IIа)** с роданином **(III)** по видоизмененному методу Грэнахера (Julian, Sturgis, J. Amer. Chem. Soc., 1935, **57**, 1126), конденсацией полученного *n*-OH-**(IV)** или *n*-$CH_3OC_6H_4CH_2CN$ **(IVа)** (т. кип. 150—160°/12 *мм*) с резорцином **(V)** или флороглюцином **(Vа)** по Гешу, взаимодействием образовавшегося 4′, 2,4,6-тетраокси-**(VI)**, 2,4,6-триокси-4′-метокси-**(VIа)**, 4′,4,6-триокси-**(VII)** и 4,6-диокси-4′-метоксидезоксибензоина **(VIIа)** с $ClCOCOOC_2H_5$ **(VIII)** по методу, описанному ранее (Baker и др., Nature, 1952, **169**, 706), и декарбоксилированием полученных при этом 2-карбоксипроизводных **I (IX а—г)**. Р-р 9,4 *г* безводн. **Vа** и 10 *г* **IV** в 75 *мл* абс. эфира насыщают при 0° HCl (газом), оставляют на 12 час. (~0°), вновь насыщают HCl (газом), оставляют на 24 часа (~0°), декантируют эфир, остаток промывают эфиром и гидролизуют (400 *мл* 2%-ной HCl, ~100°) до **VI**, выход 65%, т. пл. 277° (из 50%-ного CH_3OH). Аналогично **VI** из **IVа** и **Vа** получают **VIа** (т. пл. 191°), из **IV** и **V**— **VII**, (т. пл. 188°) и из **IVа** и **V** — **VIIа**, (т. пл. 154°). К р-ру 0,01 моля **VI** в 14 *мл* сухого пиридина прибавляют по каплям при 40—50° 0,04 моля **VIII**, нагревают в течение 20 мин.— до 65°, охлаждают, обрабатывают эфиром, затем выливают в ледяную воду, содержащую избыток HCl (к-ты) и извлекают эфиром. Полученный щавелевый эфир омыляют р-ром NaOH при pH 12 в течение 3 час., подкисляют HCl (к-та) до pH 2 и получают **IXв**, выход 80%, т. пл. 320° (разл.; из 50%-ного CH_3OH). Аналогично **IXв** из 0,01 моля **VII** и 0,03 моля **VIII** получают **IXа** (т. пл. 293° (разл.)), из 0,01 моля **VIа** и 0,03 моля **VIII** получают **IXг**, т. пл. 275° (разл.; из CH_3OH) и из 0,01 моля **VIIа** и 0,02 моля **VIII** получают **IXб**, т. пл. 263—264° (разл., из CH_3OH). 2,5 *г* **IXв** нагревают при т-ре на 5° выше т-ры плавления (325°) до прекращения выделения CO_2 (<5 мин.), плав растворяют в минимально необходимом кол-ве кипящего спирта, хроматографируют на норите, упаривают, разбавляют остаток равным объемом воды и получают **I в**, выход 2 *г*, т. пл. 295°. Аналогично **IXв** декарбоксилируют **IXа** (300°, 5 мин.), (0,5 *г* плава растворяют в 200 *мл* сп.), **IXг** и **IXб** и получают соответственно **Iа**, т. пл. 330° (из сп.), **Iг**, т. пл. 215° (из водн. сп.), и **Iб**, т. пл. 255° (из сп.). В. З.

25680. Синтезы в ряду бензпирона: неполные метиловые эфиры изофлавонов. Дхар, Сешадри (Synthetic experiments in the benzopyrone series: partial methyl ethers of isoflavones. Dhar M. L., Seshadri T. R.), J. Scient. and Industrs. Res., 1955, **(B — C)14**, № 8, B423 (англ.)

Получен 5,7-диметиловый эфир **(I)** 5,6,7-триоксифлавона **(II)**, для чего **II** метилирован $(CH_3)_2SO_4$ в ацетоне в присутствии $NaHCO_3$ в 7-метоксипроизводное, ацетилированное в положении 6 и вновь метилированное в 5,7-диметокси-6-ацетоксиизофлавон, деацетилированный в **I**. Аналогичным метилированием 5,6,7,4′-тетраоксиизофлавона получен 7-метиловый эфир, ацетилированный в 6,4′-диацетильное производное, метилированное и деацетилированное в 5,7-диметокси-6,4′-диоксиизофлавон. Д. В.

25681. Изомеризация изофлавонов: синтез 5,7-диметокси-6-оксиизофлавона. Дхар, Сешадри (Isomerisation in isoflavones: a synthesis of 5,7-dimethoxy-6-hydroxy isoflavone. Dhar M. L., Seshadri T. R.), J. Scient. and Industr. Res., 1955, **(B — C)14**, № 8, B422—B423 (англ.)

Исследованы условия изомеризации спирт. р-ром KOH 7,8-диметокси-5-оксиизофлавона в 6,7-диметокси-5-оксифлавон и применены для изомеризации 7-метокси-5,8-диокси- и 7-метокси-8-бензилокси-5-оксиизофлавонов в 7-метокси-5,6-диокси- и 7-метокси-6-бензилокси-5-оксиизофлавоны. Последний метилирован в 5,7-диметоксипроизводное, превращенное осторожным дебензилированием в 5,7-диметокси-6-оксиизофлавон, строение которого подтверждено встречным синтезом. См. РЖХим, 1955, 473, 42988. Д. В.

25682. Получение и конфигурация *D*-(—)-4,5-диметил-1,3-диоксолана. Шлихта, Инман, Лукас (The preparation and configuration rof D(—)-4,5-dimethyl-1,3-dioxolane. Shlichta Paul, Inman John K., Lucas Howard J.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, 3784—3785 (англ.)

Синтезом D-(—)-4,5-диметил-1,3-диоксолана **(I)** из D-(—)-2,3-бутандиола **(II)** и CH_2J_2, CH_2Cl_2 или CH_3COOCH_2Cl **(III)** в щел. средах доказана конфигурация **I**, который идентичен продукту р-ции гликоля с CH_2O в кислотных средах. Предложен ионный механизм этих

р-ций. К р-ру 0,2 моля NaOH в 1 моле **II** (α_D^{25} — 12,25°) приливают 0,2 моля CH_2J_2, смесь нагревают 1,5 часа при 60—80°, добавляют 3 капли воды, кипятят 2 часа, разгоняют при 25 *мм*, охлаждая приемник твердый CO_2 и получают **I**, выход 15%. При замене NaOH на Na образования **I** не наблюдается. К р-ру 0,2 моля Na в 1 моле **II** приливают 0,1 моля CH_2Cl_2, кипятят 1 час, разгоняют и получают **I**, выход 49—70%, т. кип. 95,5—96°/74 *мм*, α_D^{25} — 23,40°. Р-р 0,1 моля Na в 1,1 моля **II** и 0,15 моля **III** кипятят 2 часа, оставляют на 12 час. в открытом сосуде и получают **I**, выход 44%; **I** не образуется при применении 0,1 моля **III**; с 0,05 моля **III** получена оптически неактивная жидкость, т. кип. 40°. Д. В.

25683. Продукт конденсации салицилальацетона и ацетоуксусного эфира — трициклический кетон $C_{13}H_{14}O_2$. **Кун, Вейзер** (Das Kondensationsprodukt $C_{13}H_{14}O_2$ aus Salicylal-aceton und Acetessigester, ein tricyclisches Keton. Kuhn Richard, Weiser Dieter), Chem. Ber., 1955, **88**, № 11, 1601—1612 (нем.)

Показано, что в-во (**I**), полученное ранее конденсацией салицилальацетона (**II**) и ацетоуксусного эфира и описанное (см. Forster T. A., Heilbron I. M., J. Chem. Soc., 1924, **125**, 2064) как 2-метил-4-ацетонилхромен, по кол-ву H_2, поглощаемого при гидрировании над PdO (4 моля), по кол-ву образующейся при окислении CH_3COOH (0,87 моля) и по отсутствию р-ции с O_3, имеет другое строение. **I**, т. пл. 135—136° (из CH_3OH); фенилгидразон, т. пл. 198° (из абс. сп.), *n*-нитрофенилгидразон, т. пл. 205° (из CH_3COOH), 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ) т. пл. 211—212° (из CH_3COOH); оксим, т. пл. 174° (из CH_3OH), восстанавливается по Клемменсену в 5-метил-4-окса-2,3-бензобицикло-(3,3,1)-нонен-2 (**III**); при действии Ag_2O и CH_3J в диметилформамиде (**IV**) или $(CH_3)_2SO_4$ и кипящего конц. спирт. р-ра NaOH

I

CH=CHC₆H₄OR'-*o*, C₆H₄OR-*o*

IX R=R'=H
X R=H, R'=CH₃
XI R=CH₃, R'=H
XII R=R'=CH₃

превращается в 1-метил-3-(*o*-метоксифенил)-циклогексен-6-он-5 (**V**), из которого вновь образуется **I** при действии хлоргидрата пиридина. Эти превращения свидетельствуют о том, что **I** имеет строение 5-метил-4-окса-2,3-бензобицикло-(3,3,1)-нонен-2-она-7. **I** конденсируется с метоксиметиловым (**VI**) или метиловым (**VII**) эфирами салицилового альдегида (**VIII**), причем после гидролиза продукта конденсации получаются 1-(*o*-оксифенил)-3-(*o*-оксистирил)-(**IX**) или 1-(*o*-оксифенил)-3-(*o*-метоксистирил)-(**X**)-циклогексен-3-оны-5. Аналогично из **V** и **VI** или **VII** образуются изомонометиловый (**XI**) или диметиловый (**XII**) эфиры **IX**. **IX** получается также при самоконденсации **II**, а также из смеси **VIII** с ацетоном в присутствии конц. NaOH. При метилировании **IX** или **X** $(CH_3)_2SO_4$ образуется **XII**; при метилировании **IX** CH_2N_2 — только **X**, что объясняется возможностью образования в молекуле **IX** водородного мостика между OH- и CO-группами. Смесь 20 *г* **I**, 30 *г* амальгамированной Zn-стружки, 50 *мл* 70%-ного спирта и 50 *мл* конц. HCl кипятят 6 час., приливая каждый час по 10 *мл* конц. HCl, и извлекают эфиром **III**, выход 27,5%, т. кип. 129—132°/15 *мм*, n_D^{22} 1,5470, $d^{21,5}$ 1,039. Р-р 1,4 *г* **I** в 50 *мл* **IV** встряхивают 14 час. с 15 *мл* CH_3J и 15 *г* Ag_2O, р-р разбавляют $CHCl_3$ до прекращения выделения осадка, приливают 200 *мл* воды, добавляют KCN до растворения осадка и из органич. слоя получают **V**, выход 47%, т. пл. 49—50° (из петр. эф.); ДНФГ, т. пл. 171° (из сп.). К р-ру 2 *г* **I** и 2 *г* **VI** в 30 *мл* спирта добавляют 15 *мл* воды и 5 *мл* 10%-ного р-ра NaOH, смесь оставляют на 3 дня при 20°, подкисляют 2 н. HCl, продукт растворяют в смеси 25 *мл* 50%-ной CH_3COOH и 2 *мл* 15%-ной H_2SO_4, выливают в 150 *мл* воды и получают **IX**, выход 52%, т. пл. 239° (из CH_3OH); ДНФГ, т. пл. 224°. Смесь 3,25 *г* **I**, 2,2 *г* **VII**, 20 *мл* воды и 5 *мл* 10%-ного р-ра NaOH оставляют на 3 дня при 20°, разбавляют водой, подкисляют 2 н. HCl и отделяют **X**, выход 61%, т. пл. 209—210° (из сп.); ДНФГ, т. пл. 245° (из CH_3COOH). Смесь 2,5 *г* **V** и 10 *г* $C_5H_5N \cdot HCl$ нагревают 6 час. при 180°, выливают в воду, продукт перегоняют, возгоняют при 120—130°/0,001 *мм* и получают **I**, выход 20%. 1 *г* **V**, 1 *г* **VI**, 15 *мл* спирта, 8 *мл* воды и 3 *мл* 10%-ного р-ра NaOH оставляют на 3 дня при 20°, продукт растворяют в C_6H_6 и осаждают петр. эфиром **XI**, выход 44%, т. пл. 201°; ДНФГ, т. пл. 247° (из абс. сп.). Аналогично из 0,5 *г* **V**, 0,4 *г* **VII**, 8 *мл* спирта, 2 *мл* воды и 2 *мл* 10%-ного р-ра NaOH получают **XII**, выход 90%, т. пл. 126—127° (из сп.); ДНФГ, т. пл. 239° (из CH_3COOH). Приведены кривые ИК-спектров **I** и **III** и УФ-спектров **I**, **II**, **V**, **VII**. Д. В.

25684. Сульфирование и амидирование сульфопроизводных в ряду тиофена. **Путохин Н. И., Яковлев В. И.**, Сб. науч. тр. Куйбышевск. индустр. ин-та, 1955, вып. 5, 254—260

Для изучения бактерицидного действия азосоединений тиениламина диазотированием белого стрептоцида (**I**), тиениламина (**II**) или сульфамида тиениламина (**III**) и сочетанием диазосоединений с **II** получены: хлоргидрат сульфамида бензолазотиениламина (**IV**), хлоргидрат тиенилазотиениламина (**V**) и хлоргидрат сульфамида тиенилазотиениламина (**VI**). Диазотируют 2 *г* **I** в 6%-ной HCl при 0° р-ром 0,8 *г* $NaNO_2$ в 3 *мл* воды и к диазораствору приливают 6,2 *г* двойной соли

H₂NSO₂—C₆H₄—R IV

V R'=H
VI R'=SO₂NH₂

R= N=N—C₄H₂S—NH₂·HCl

тиениламина с $SnCl_4(C_4H_3SNH_2 \cdot HCl)_2 \cdot SnCl_4$ (**VII**) в 20 *мл* воды и 6,2 *г* конц. HCl и оставляют на 2 часа. Получают **IV**, выход 80—85%, т. пл. 199—201° (разл.; из воды). К р-ру 10,5 *г* **VII** в 30 *мл* воды приливают 8,6 *г* $(CH_3CO)_2O$ и 8,3 *мл* эфира, обрабатывают 26 *мл* 50%-ного NaOH при охлаждении. Получают ацетотиофенид (**VIII**), выход 63%, т. пл. 161,5° (из воды). К 8,3 *г* $ClSO_2OH$ постепенно добавляют при 3—6°, 2,1 *г* **VIII**, нагревают 1,5—2 часа при 60—70° и разлагают льдом при 5°. Полученный р-р выливают в 100 *мл* р-ра NH_3 и 30 *г* льда, перемешивают 1,5—2 часа и упаривают при 50—60°. Получают сульфамид ацетотиофенида (**IX**), выход 60% (из CH_3OH и эф.). Нагревают 30 мин. 1,4 *г* **IX** с 14 *мл* 18,4%-ной H_2SO_4 до 125° с отгонкой CH_3COOH. Остаток нейтрализуют р-ром NH_3 и упаривают досуха при 100°, получают **III**, выход 1 *г*, т. пл. > 216° (разл.; из CH_3OH, эф.). Диазотируют 0,4 *г* **III** в 5 *мл* воды и 0,5 *мл* 10%-ной HCl р-ром 0,16 *г* $NaNO_2$ в 3 *мл* воды при 0°, приливают к р-ру 1,5 *г* **VII** в 10 *мл* воды и 1 *мл* 10%-ной HCl при 3—4°, оставляют на 2 часа, получают **VI**, выход 55%. Р-р 5 *г* **VII** в 25 *мл* воды и 5 *мл* 30%-ной HCl диазотируют при 0° 1,35 *г* $NaNO_2$ в 8 *мл* воды, приливают к 5 *г* **VII** в 15 *мл* воды и 2 *мл* 30%-ной HCl, оставляют на 2 часа. Получают **V**, выход 50%. Р-р 0,85 *г* **V** в 15 *мл* воды смешивают с 5,5 *г* $(CH_3CO)_2O$, 14 *мл* эфира, разлагают на холоду 1 *мл* 40%-ного NaOH, экстрагируют эфиром, эфир отгоняют и остаток добавляют к 1,5 *г* $ClSO_2OH$ при 3°, нагревают 30 мин. при 50—60°, разлагают льдом, выливают в 50 *мл* р-ра NH_3 со льдом, перемешивают при ~20° 1,5—2 часа, выпаривают досуха, омыляют 15 *мл* 20%-ной H_2SO_4 при 95°, нейтрализуют водн. NH_3, упаривают досуха и несколько

раз извлекают CH_3OH. Получают основание **VI**, выход 50%. Н. Ш.

25685. Дигидротионафтенкарбоновая-2 и -3 кислоты. Фредга (Dihydro-thionaphthene-2 and-3-carboxylic acids. Fredga Arne), Acta chem. scand., 1955, 9, № 4, 719—720 (англ.)

Дигидронафтенкарбоновая-2 (I) и дигидротионафтенкарбоновая-3 к-ты (II) получены гидрированием соответствующих тионафтенкарбоновых к-т амальгамой Na. II обладает ауксиновой активностью, I — антиауксиновой активностью. I легко расщепляется на энантиоморфные формы бруцином (III) и цинхонином в абс. сп. Алкалоидные соли II не удалось разделить, так как они плохо кристаллизуются. 25 *г* NaOH растворяют в 400 *мл* воды, добавляют 18 *г* тионафтенкарбоновой-2 к-ты, затем в течение 20 мин.— амальгаму Na (из 6,5 *г* Na и 260 *г* Hg). Образующаяся натриевая соль I переходит в течение 45 мин. в р-р, который оставляют на ~ 16 час., отделяют Hg, нейтрализуют, осаждают рацемат I (Ia) H_2SO_4, т. пл. 112—113° (из разб. HCOOH и бзл.). Ia обрабатывают III, кристаллизуют из 50%-ного CH_3OH, выделяют правовращающую I, т. пл. 94,5—95° (из лигр.), $[\alpha]_D^{25}$ + 365,4° (абс. сп.). Левовращающую I выделяют из маточного р-ра в виде пинхониновой соли, т. пл. 94,5—95° (из лигр.), $[\alpha]_D^{25}$ —365,8° (абс. сп.). 22 *г* тионафтенкарбоновой-3 к-ты растворяют в 500 *мл* 2 н. р-ра NaOH, добавляют в течение 1 часа амальгаму Na (из 6,5 *г* Na и 200 *г* Hg), перемешивают 6 час., оставляют на ~16 час. и выделяют II, т. пл. 99,5—100,5° (из циклогексана). Т. Д.

25686. Синтез 4-арилдитиол-1,2-тионов-3 при взаимодействии кумолов с серой. Филдс (Synthesis of 4-aryl-1,2-dithiole-3-thiones by reaction of cumenes with sulfur. Fields Ellis K.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 16, 4255—4256 (англ.)

Взаимодействие кумола (I) и его гомологов с S в присутствии оснований приводит к 4-арилдитиол-1,2-тионам-3 (II), причем побочно образуются соответствующие кумолдисульфиды (III), строение которых подтверждается образованием при восстановлении действием $LiAlH_4$ кумолмеркаптанов (IV). Р-ция образования II из I и S является, повидимому, ионной (так как она катализируется основаниями и не катализируется УФ-светом) и проходит последовательно через промежуточные стадии образования α-метилстиролов и IV, р-ция взаимодействия которых с S может быть гомолитической. Найдено, что сила применяемого основания [испытаны: ди-*о*-толилгуанидин (V), KOH, *н*-$C_5H_{11}NH_2$ и (*н*-$C_5H_{11})_2NH$] не влияет на ход процесса. Это, по мнению автора, говорит о том, что роль оснований заключается в образовании активного промежуточного соединения с S, природа которого не определялась. Найдено, что отношение скоростей р-ции I, *п*-цимола, этил-(Ia) и *трет*-бутилкумола (Iб) с S равно 1 : 4,8 : 1,8: 0,5. Установлено, что *н*-пропил-, *трет*-бутил- и 1-метил-3-*трет*-бутил-4-изопропилбензол в описанных условиях с S не реагируют. Это говорит о том, что лишь структура I способна образовать II при взаимодействии ароматич. углеводородов с S. Смесь 8,25 моля Iб, 12,5 *г-атома* S и 8,2 *г* V кипятят до полного исчезновения S (21 час), оставляют на 2 часа при 5° и получают 4-*п*-толилдитиол-1,2-тион-3 (IIa), выход 77% (в расчете на S), т. пл. 122,5—123° (из бзл.), иодметилат (кипячение 2 часа IIa и CH_3J в $CH_3COOC_4H_9$), т. пл. 178,5—179°; побочно образуется 1 моль *п*-цимолдисульфид. Аналогично IIa получены (в скобках указаны т-ра р-ции в °C, продолжительность в час., выход в %, т. пл. в °C (из бзл. или бзл.+гексан), т. пл. иодметилата в °C): 4-фенил-(IIб) [156, 174, 78, 122, 194 (разл.)]; 4-*п*-этилфенил-(199, 4, 5, 40, 108, 163—164); 4-*п*-*трет*-бутилфенил (193, 24, 61, 145—146, 161—161,5); 4-*п*-*трет*-амилфенилдитиол-1,2-тион-3 [190, 15,5, 36, 112, 155—156 (разл.)]. При восстановлении 30 *г* III (побочно образовавшегося при получении IIб) 10 *г* $LiAlH_4$ в 150 *мл* тетрагидрофурана получен кумолмеркаптан, выход 15 *г*, т. кип. 63—64°/2,3 *мм*, n_D^{20} 1,5500. Ia (т. кип. 73°/10 *мм*, n_D^{20} 1,4935). Iб (т. кип. 74—76°/2,5 *мм*, n_D^{20} 1,4930) и *п*-*трет*-амилкумол (т. кип. 81,5—83°/2,3 *мм*, n_D^{20} 1,4934, d_4^{20} 0,684) получены с выходами соответственно 27, 67 и 41% по методам, описанным ранее (Klages, Keil, Ber., 1903, **36**, 1632; Barbier, Helv. chim. acta, 1936, **19**, 1345, 1349). В. З.

25687. Полиметиновые красители. II. О малоцианинах. Штрелль, Браунбрук, Рейтмайр (Polymethin-Farbstoffe. II. Über Malocyanine. Strell Martin, Braunbruck Wambola B., Reithmayr Lutz), Liebigs Ann. Chem., 1954, 587, № 3, 195—206 (нем.)

Синтезированы красители — производные малоновой к-ты, названные малоцианинами. Триметинмалоцианины получены конденсацией $C_2H_5OCH = C(CN)_2$ (I) и $C_2H_5OCH = C(CN)COOC_2H_5$ (II) с иодметилатами: α-пиколина (III), γ-пиколина (IV), хинальдина (V), 2-метилбензоксазола (VI), 2-метилбензтиазола (VII), 2-метил-β-нафтотиазола (VIII), 2-метилбензселеназола (IX), а также с 1,3,3-триметил-2-метилениндолином (X), 1,3,3,5-тетраметил-2-метилениндолином (XI) и 1,3,3-триметил-5-метокси-2-метилениндолином (XII). Пентаметин- и гептаметинмалоцианины синтезированы конденсацией трех компонентов: I с N-метиланилинопропеналем (XIII) или соответственно с N-метиланилинопентадиеналем (XIV) и затем с одной из перечисленных четвертичных солей. Выходы малоцианинов 60—80%. Эквимолярные кол-ва I и III растворяют в небольшом объеме CH_3OH и затем на холоду по каплям добавляют несколько *мл* 20%-ного р-ра KOH в CH_3OH. Через некоторое время водой осаждают 1-(N-метилпиридино-2)-3,3-дициантриметин (XV), т. пл. 222° (из 50%-ного CH_3OH). Аналогично из I синтезированы другие красители (указан второй компонент; т. пл. в °C и $\lambda_{макс}$ в *мμ*): IV, 266 (из C_5H_5N), —; V, 293 (из C_5H_5N), —; иодэтилат лепидина (XVI), 206 (из CH_3COOH), 540; VI, 246 (из лед. CH_3COOH); —; VII, 268 (из лед. CH_3COOH), —; VIII, 265 (из лед. CH_3COOH-C_5H_5N), —; IX, 286 (из лед. CH_3COOH), —. Аналогичным образом синтезированы красители из II (приведены те же значения, что и выше): III, 146 (из 50%-ного CH_3OH), —; IV, 190 (из C_5H_5N + вода), —; V, 218 (из C_5H_5N).—; XVI, 179, 540; VI, 196 (из 90%-ного CH_3OH), —; VII, 218 (из лед. CH_3COOH), —. Эквимолярные кол-ва V и XIII в C_5H_5N нагревают 1 час, осаждают прибавлением $NaClO_4$ образовавшийся «тетраметинанилид» и очищают его экстракцией CH_3OH. Эквимолярные кол-ва «тетраметинанилида» и I растворяют в 20-кратном кол-ве спирта, добавляют 0,01 моля пиперидина и нагревают при 100° 15 мин., получают 1-(N-метилхинолино-2)-5,5-дицианпентаметин, после экстракции $CHCl_3$, т. пл. 273°, $\lambda_{макс}$ 588 *мμ*. Сходным образом из XIII синтезированы другие пентаметиновые красители (приведены те же значения, что и выше): X, 239 (разл.), 520; XI, 205 (разл.), 530; XII, 200 (разл.), 540; иодметилат лепидина (XVII), 236 (разл.), 638; VII, 254, 545; VIII, 257, 550; IX, 269, 550. Гептаметинмалоцианины получают по этой же прописи, применяя для конденсации XIV. Таким образом из XIV и V синтезирован 1-(N-метилхинолино-2)-7,7-дициангептаметин, т. пл. 246° (разл.), $\lambda_{макс}$ 689 *мμ*. Аналогично из XIV получены гептаметинцианины (приведены те же значения, что и выше): VII, 204, 650; VIII, 230, 653; IX,

208, 656; **X**, 211 (разл.), 626; **XII**, 181 (разл.), 635; **XII**, 185 (разл.), 646; **XVII**, 218 (разл.), —. Полученный 1-(N-метилхинолино-2)-9,9-дицианононаметин из-за его неустойчивости не выделен в чистом состоянии. Сообщение I см. РЖХим, 1955, 16327. С. С.

25688. **Полиметиновые красители. III. О виниленовых гомологах альдегидов ряда пиррола. Штрелль, Крейс** (Polymethinfarbstoffe. III. Über vinylenhomologe Aldehyde der Pyrrolreihe. Strell Martin, Kreis Fritz), Chem. Ber., 1954, **87**, № 7, 1011—1018 (нем.)

Конденсацией алкилпирролов, незамещенных в α- или β-положении, с N-метиланилинопропеналем (**I**), N-метиланилинопентадиеналем (**II**) и N-метиланилиногептатриеналем получены красители, производные N-метиланилина, которые при действии MgO превращаются в виниленовые гомологи пирролальдегида. Из последних конденсацией с α- и β-незамещ. пирролами синтезированы симметричные и несимметричные дипиррилтри- и пентаметиновые красители. Получены также красители типа цианинов. Р-р 1,5 *г* **I** и 1,2 *г* 2,4-диметилпиррола (**III**) в 50 *мл* CH_3OH охлаждают до —10° и при размешивании добавляют 2 *мл* 60%-ной $HClO_4$ (**IV**), выдерживают на холоду 2 часа и отфильтровывают 1-(3,5-диметилпиррил-2)-3-(N-метиланилино)-триметинперхлорат (**V**), выход 2,75 *г*, т. пл. 217° (из сп.). Аналогично из 2 *г* **II** и **III** получено соответствующее пентаметиновое производное (**VI**), выход 3 *г*, т. пл. 194° (из $CHCl_3$), $\lambda_{макс}$ 553 *мμ*. Тем же способом получены: из 2 *г* **II** и 1,2 *г* 2,4-диметил-3-этилпиррола 1-(3,5-диметил-4-этилпиррил-2)-5-(N-метиланилино)-пентаметинперхлорат (**VII**), выход 3,4 *г*, т. пл. 187° (из бзл.-$CHCl_3$), $\lambda_{макс}$ 560 *мμ*; из 1 *г* **III** и 2 *г* 2-метил-2,3-дигидроиндолил-N-пропеналя — 1-(3,5-диметилпиррил-2)-3-(2-метил-2,3-дигидроиндолил-1)-триметинперхлорат, выход 3,8 *г*, т. пл. 249° (из сп.). Р-р 3,4 *г* **V** в 100 *мл*, кипящего CH_3OH обрабатывают суспензией 1,2 *г* MgO в 50 *мл* горячей воды. После отгонки метиланилина с паром получают (3,5-диметилпиррил-2)-пропеналь (**VIII**), выход 0,8 *г*, т. пл. 135° (из сп.); динитрофенилгидразон, т. пл. 268° (из CH_3OH-ацетона). 3,6 *г* **IV** растворяют в 100 *мл* горячего CH_3OH, добавляют 1 *г* MgO в 25 *мл* воды, кипятят до исчезновения фиолетовой окраски, отфильтровывают и к фильтрату добавляют воду; выход (3,5-диметилпиррил-2)-пентадиеналя (**IX**) 1 *г*, т. пл. 178° (из 50%-ного сп.); динитрофенилгидразон, т. пл. 237° (из сп.-ацетона). Аналогично из 4 *г* **VII** синтезирован (3,5-диметил-4-этилпиррил-2)-пентадиеналь, выход 0,8 *г*, т. пл. 133° (из 50%-ного сп.). К р-ру 0,3 *г* **VIII** и 0,35 *г* 2,4-диметил-3-карбэтоксипиррола (**X**) в 25 *мл* спирта при 15—20° добавляют 0,5 *мл* **IV**. Через 3 часа отфильтровывают (3,5,3′,5′-тетраметил-4′-карбэтоксидипиррил-2,2′)-триметинперхлорат, выход 0,3 *г*, т. пл. 235° (из бзл.-ацетона), $\lambda_{макс}$ 556 *мμ*. Аналогично из 0,35 *г* **IX** и 0,34 *г* **X** получают соответствующее пентаметиновое производное, выход 0,5 *г*, т. пл. 208° (из бзл.-ацетона), $\lambda_{макс}$ 653 *мμ*. Тем же путем синтезированы: из 0,3 *г* **VIII** и 0,22 *г* 2,3,5-триметилпиррола (**XI**) —(3,5,2′,4′,5′-пентаметилдипиррил-2,3′),-триметинперхлорат, выход 0,6 *г*, т. пл. 270° (из бзл.-ацетона), $\lambda_{макс}$ 537 *мμ*; из 0,35 *г* **IX** и 0,22 *г* **XI** соответствующее пентаметиновое производное, выход 0,65 *г*, т. пл. 242° (из бзл.-ацетона), $\lambda_{макс}$ 637 *мμ*. Кипятят 15 мин. р-р 0,3 *г* **VIII**, 0,32 *г* N-этилроданина и 6 капель пиперидина в 10 *мл* спирта, получают 1-(3,5-диметилпиррил-2)-3-(N-этилроданил-4)-триметин, выход 0,2 *г*, т. пл. 209° (из бзл.), $\lambda_{макс}$ 495 *мμ*; аналогично из 0,35 *г* **IX** получают соответствующий пентаметиновый краситель, выход 0,3 *г*, т. пл. 205° (из бзл.), $\lambda_{макс}$ 527 *мμ*. Р-р 0,82 *г* метосульфата 2-метилбензтиазола, 0,45 *г* **VIII** в 15 *мл* пиридина нагревают 20 мин. при 100°, добавляют 15 *мл* воды и KJ; получают 1-(3,5-диметилпиррил-2)-4-(N-метилбензтиазолил-2)-тетраметиниодид, выход 0,6 *г*, т. пл. 231° (из бзл.-CH_3OH), $\lambda_{макс}$ 580 *мμ*. Таким же путем из **IX** синтезирован гексаметиниодид, т. пл. 203° (из бзл.-CH_3OH). К р-ру 0,3 *г* **VIII** и 0,2 *г* циануксусного эфира в 10 *мл* CH_3OH при 15—20° добавляют 3 капли пиперидина; выпадает 1-(3,5-диметилпиррил-2)-4-циан-4-карбометокситетраметин, т. пл. 247° (из CH_3OH). Из **IX** синтезирован соответствующий гексаметин, выход ~70%, т. пл. 222° (из бзл.), $\lambda_{макс}$ 507 *мμ*. К р-ру 0,3 *г* **VIII** и 0,13 *г* $CH_2(CN)_2$ в 30 *мл* C_6H_6 при 15—20° добавляют 3 капли пиперидина, выпадает 1-(3,5-диметилпиррил-2)-4,4-дицианотетраметин, выход 0,4 *г*, т. пл. 201° (из бзл.). Из **IX** получают соответствующий гексаметин, выход ~60%, т. пл. 184° (из бзл.), $\lambda_{макс}$ 515 *мμ*. С. С.

25689. **Полиметиновые красители. Сообщение IV. О фурилпиррил- и фурилиндолилметиновых красителях. Штрелль, Калоянов, Брем-Рупп** (Polymethinfarbstoffe, IV. Mitteil. Über Furyl-pyrryl- und Furylindolyl-methinfarbstoffe. Strell Martin, Kalojanoff Anton, Brem-Rupp Luzie), Chem. Ber., 1954, **87**, № 7, 1019—1024 (нем.)

Конденсацией α-фурилполиеналей с замещ. пиррола синтезированы красители (**I**), с α-фенилиндолом (**II**)—красители (**III**). Удлинение полиметиновой цепи в **I** (R', R'''= CH_3, R''= C_2H_5) на одну — CH = CH-группу приводит к смещению $\lambda_{макс}$ в длинноволновую область на 35 *мμ*. Отрицательные заместители в β-положении пиррольного ядра красителей **I** (n = 1) вызывают батохромное смещение $\lambda_{макс}$. С ароматич. аминами монометиновые и триметиновые красители дают глубокоокрашенные продукты, вероятно, производные оксиглутаконового альдегида. $\lambda_{макс}$ определены в спирте. Р-р 1,2 *г* 2,4-диметил-3-этилпиррола (**IV**) в 5 *мл* лед. CH_3COOH смешивают при охлаждении с 2 *г* $HClO_4$ (*d* 1,48) и 1,2 *г* α-фурилакролеина (**V**), охлаждают 10—12 час., **I** (n = 1, R', R'''= CH_3, R''= C_2H_5) промывают эфиром, т. пл. 204° (из хлф.), $\lambda_{макс}$ 465 *мμ*; с $C_6H_5NH_2HCl$ (**VI**) и $C_6H_5NH_2$ (**VII**) в спирте дает зеленое окрашивание ($\lambda_{макс}$ 710 *мμ*), переходящее вскоре в коричневое. Аналогично получают: из 1,3 *г* **IV**, 1,5 *г* α-фурилпентадиеналя (**VIII**) и 2 *г* $HClO_4$ — **I** (n = 2, R', R'''=CH_3, R''=C_2H_5), т. спекания 248° (из CH_3OH), $\lambda_{макс}$ 500 *мμ*, с **IV** и **VII** окрашивания не дает. Из 0,6 *г* **IV**, 0,9 *г* α-фурилгептатриеналя и 1 *г* $HClO_4$ —**I** (n = 3, R', R''' = CH_3, R'' = C_2H_5), т. пл. 180° (из CH_3OH), $\lambda_{макс}$ 530 *мμ*, с **VI** и **VII** окрашивания не дает. Из 0,5 *г* α-фурилнонатетраеналя, 0,3 *г* **IV** и 0,5 *г* $HClO_4$— **I** (n = 4, R' = R'''= CH_3, R''=C_2H_5), спекается при 200°, $\lambda_{макс}$ 565 *мμ*, с **VI** и **VII** окрашивания не дает. Из 0,6 *г* α-фурилундекапентеналя, 0,3 *г* **IV** и 0,4 *г* $HClO_4$ — **I** (n = 5, R'=R'''=CH_3, R''=C_2H_5), не плавится до 300° (из хлф.), $\lambda_{макс}$ 600 *мμ*, с **VI** и **VII** окрашивания не дает. Из 2 *г* **II**, 1 *г* фурфурола и 2 *г* $HClO_4$ получают **III** (n = 0), т. разл. 230° (из хлф.), $\lambda_{макс}$ 447 *мμ*. Из 1,6 *г* **II**, 1 *г* **V** и 2 *г* $HClO_4$ — **III** (n = 1), т. разл. 187° (из хлф.), $\lambda_{макс}$ 517 *мμ*. Из 1,3 *г* **II**, 1 *г* **VIII** и 2 *г* $HClO_4$ — **III** (n = 2), т. пл. выше

335° (из хлф.), $\lambda_{макс}$ 570 *мμ*. Из 0,4 *г* 2,4-диметил-3-карбэтоксипиррола, 0,3 *г* **V** и 0,5 *г* $HClO_4$ — **I** ($n = 1$, $R' = R''' = CH_3$, $R'' = COOC_2H_5$), т. разл. 240° (из хлф.), $\lambda_{макс}$ 500 *мμ*, с **VI** и **VII** дает синий спирт. р-р, с $\lambda_{макс}$ 540 *мμ*, переходящий в грязножелтый. Из 2,4-диметил-3-цианпиррола и **V** получают **I** ($n = 1$, $R' = R''' = CH_3$, $R'' = CN$), $\lambda_{макс}$ 500 *мμ*. Из 2,4-диметил-3-ацетилпиррола и **V** получают **I** ($n = 1$, $R' = R''' = CH_3$, $R'' = COCH_3$), $\lambda_{макс}$ 510 *мμ*. Из 2,4-диметил-3-бензоилпиррола и **V** получают **I** ($n = 1$, $R' = R''' = CH_3$, $R'' = COC_6H_5$), $\lambda_{макс}$ 510 *мμ*, с **VI** и **VII** дает синее окрашивание, $\lambda_{макс}$ 600 *мμ*. Из 2,4-диметилпирролпропионовой-3 к-ты и **V** получают **I** ($n = 1$, $R' = R''' = CH_3$, $R'' = COOC_2H_5$), $\lambda_{макс}$ 490 *мμ*. Из 2-метил-4-фенил-3-бензоилпиррола и **V** получают **I** ($n = 1$, $R' = R''' = CH_3$, $R'' = COC_6H_5$), $\lambda_{макс}$ 510 *мμ*. Из **V** и 4-окси-2-метил-3-карбэтоксипиррола получают **I** ($n = 1$, $R' = R''' = CH_3$, $R'' = COC_2H_5$), $\lambda_{макс}$ 480 *мμ*. Из **V** и 2,4-диметил-5-карбэтоксипиррола получают 1-(фурил-2)-3-(2,4-диметил-5-карбэтоксипиррил-3-)-триметинперхлорат, $\lambda_{макс}$ 470 *мμ*. 2,3,4-трифенилпиррол с **V** не реагирует. Ф. Б.

25690. Полиметиновые красители. Сообщение V. Расширение реакции Эрлиха. Штрелль, Калоянов (Polymethinfarbstoffe. V. Mitteil. Eine Erweiterung der Ehrlich'schen Reaktion. Strell Martin, Kaloianoff Anton), Chem. Ber., 1954, **87**, № 7, 1025—1032 (нем.)

Реакция Эрлиха распространена на *п*-$(CH_3)_2NC_6H_4CHO$ (**I**), $C_6H_5CH = CHCHO$ (**II**) и $C_6H_5(CH = CH)_2CHO$ (**III**). При конденсации **I** с производными пиррола, незамещ. в α-положении, получены синие красители (**IV**), с производными пиррола, незамещ. в β-положении (р-ция идет на холоду), — аналогичные красители с полиметиновой цепочкой в β-положении. Эта р-ция может быть применена для открытия производных пиррола, незамещ. в β-положении. Отрицательные заместители в **IV** [$R = N(CH_3)_2$] вызывают батохромное смещение $\lambda_{макс}$ по сравнению с алкилзамещ. красителями, при $R' = OH$ наблюдается гипсохромное смещение. Красители с полиметиновой цепью в β-положении пиррольного ядра окрашены выше, чем аналогичные α-соединения. При обработке красителей щелочью получаются желтые основания, которые с 1 молем к-ты дают исходные продукты, с избытком к-ты — двукислотные бесцветные соли. При конденсации **II** с производными пиррола в лед. CH_3COOH (**V**) получаются оранжевые красители **IV** ($R = H$), в спирте — синие или зеленые соединения неизвестного строения. $\lambda_{макс}$ определены в спирте. К р-ру 0,4 *г* 2,4-диметил-3-этилпиррола (**VI**) и 0,6 *г* **I** в спирте прибавляют по каплям при размешивании 1,5 *г* $HClO_4$ (*d* 1,48), р-р тотчас становится темносиним и выпадает **IV** [$R = N(CH_3)_2$, $R' = R''' = CH_3$, $R'' = C_2H_5$], его промывают спиртом, т. разл. 201° (из хлф.), $\lambda_{макс}$ 620 *мμ*. Аналогично получают следующие **IV** с $R = N(CH_3)_2$ (перечисляются значения R', R'', R''', т. пл. в °С, р-ритель для кристаллизации, $\lambda_{макс}$ в *мμ*): $R' = R''' = CH_3$, $R'' = COCH_3$, 205 (разл.), сп., 644; $R' = R''' = CH_3$, $R'' = COOC_2H_5$, 198, сп., 638; $R' = R''' = CH_3$, $R'' = COC_6H_5$, 210, сп., 647; $R = R''' = CH_3$, $R'' = NO_2$, >300, CH_3OH, 653; $R' = R''' = CH_3$, $R'' = CH_2CH_2COOH$, 216 (разл.), сп., 623; $R' = R''' = CH_3$, $R'' = CN$, 235, хлф., 640; $R' = OH$, $R'' = COOC_2H_5$, $R''' = CH_3$, 245, сп., 616; $R' = C_6H_5$, $R'' = COC_6H_5$, $R''' = CH_3$, —, —, 674; $R' = (CH_2)_2COOH$, $R'' = CH_3$, $R''' = COOC_2H_5$, —, —, 651. Получены также 1-(*п*-диметиламинофенил)-3-(2,4,5-триметилпиррил-3)-триметинперхлорат, т. пл. 218° (из CH_3OH), $\lambda_{макс}$ 613 *мμ*; 1-(*п*-диметиламинофенил)-3-(2,4-диметил-5-карбэтоксипиррил-3-)-триметинперхлорат, $\lambda_{макс}$ 624 *мμ*; 1-(*п*-диметиламинофенил)-3-(2-метил-4-пропил-5-карбэтоксипиррил-3-)-триметинперхлорат, $\lambda_{макс}$ 627 *мμ*; 1-(*п*-диметиламинофенил)-3-(2-метилиндолил-3)-триметинперхлорат, т. пл. 209° (из CH_3OH), $\lambda_{макс}$ 625 *мμ*; 1-(*п*-диметиламинофенил)-3-(2-фенилиндолил-3)-триметинперхлорат, т. разл. 148° (из CH_3OH), $\lambda_{макс}$ 647 *мμ*. К р-ру 1,2 *г* **VI** и 2 *г* $HClO_4$ в **V** постепенно при размешивании и охлаждении льдом добавляют р-р 1,3 *г* **III** в **V**, смесь оставляют на 12 час. на льду, **IV** ($R = H$, $R' = R''' = CH_3$, $R'' = C_2H_5$) промывают эфиром, т. пл. 212° (из хлф.), $\lambda_{макс}$ 420 *мμ*. Аналогично получают следующие **IV** с $R = H$ (порядок обозначений см. выше): $R' = R''' = CH_3$, $R'' = COOC_2H_5$, 226, хлф., 450; $R' = R''' = CH_3$, $R'' = COCH_3$, 188, хлф., 460; $R' = R''' = CH_3$, $R'' = COC_6H_5$, 216, хлф., 445; $R' = R''' = CH_3$, $R'' = CN$, 199 (разл.) **V**, 450; $R' = R''' = CH_3$, $R'' = COOC_2H_5$, 200 (разл.). Из **III**, **VI** и $HClO_4$ получают 1-фенил-5-(3,5-диметил-4-этилпиррил-2)-пентаметинперхлорат, оранжевые иглы, т. пл. 185° (из бзл.). Ф. Б.

25691. Исследования в ряду индолов. X. Окислительное расщепление N-метилиндолов. Клер-Бори, Пашеко, Менцер (Recherches dans la série des indoles. X. Coupure oxydante des N-méthyl indoles. Clerc-Bory Georges et Monique, Pacheco Henri, Mentzer Charles), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 10, 1229—1232 (франц.)

При озонировании N-метил-2-фенил-(**I**), N-метил-2-фенил-7-метокси-(**II**) и N-метил-2-*п*-метоксифенил-7-метоксииндола (**III**) расщепляется двойная связь в положении 2—3 и образуются соответственно N-метил-N-бензоил-(**IV**), N-метил-N-бензоил-3-метокси-(**V**) и N-метил-N-*п*-метоксибензоил-3-метоксиантраниловая (**VI**) к-ты. Подобным образом **I** расщепляется также при действии H_2O_2 в CH_3COOH в присутствии $(NH_4)_2MoO_4$. Кислотный гидролиз **IV**, **V** и **VI** приводит к N-метилантраниловой (**VII**) и соответственно дамасцениновой к-те (**VIII**), 3-метиловый эфир которой выделен из плодов *Nigella damascena*. Для сравнения **VIII** получен также действием H_2O_2 на N-метил-7-метоксиизатин в щел. среде. Смесь 3 *г* **I**, 130 *мл* CH_3COOH, 15 *мл* H_2O_2, 1,8 *мл* 1%-ного р-ра $(NH_4)_2MoO_4$ оставляют на 18 час. (15—20°), выливают в 10 *мл* воды, фильтрат извлекают эфиром, удаляют эфир, остаток растворяют в 0,1 н. NaOH, р-р промывают эфиром, подкисляют до pH 3, получают **IV**. Последний кипятят 30 мин. с конц. HCl, фильтрат разбавляют равным объемом воды, доводят pH до 2 прибавлением $NaHCO_3$, получают **VII**, т. пл. 179° (из сп.). К 500 *мл* жидкого NH_3 добавляют понемногу 0,1 моля Na и 0,1 моля 2-фенил-7-метоксииндола, затем 12,6 *г* $(CH_3)_2SO_4$, удаляют NH_3, остаток растворяют в смеси 300 *мл* эфира, 100 *мл* CH_3OH и 100 *мл* воды, разгонкой эфирного слоя выделяют **II**, выход 80%, т. кип. 190—196°/15 *мм*, т. пл. 89° (из сп.). 5 *г* **II** озонируют в 150 *мл* этилацетата при —10°, удаляют р-ритель, остаток растворяют в 250 *мл* эфира, обрабатывают бикарбонатом, фракцию, нерастворимую в р-ре бикарбоната, окисляют в щел. среде действием H_2O_2. Подкислением объединенных щел. р-ров выделяют **V**, выход 63%, т. пл. 195° (из водн. сп.). 0,185 моля α-бром-*п*-метоксиацетофенона и 2 моля *о*-анизидина нагревают 10 мин. при 180°, выливают в 10%-ную HCl, получают 2-*п*-метоксифенил-7-метоксииндол, выход 37%, из которого аналогично **II** получают **III**, выход 75%, т. пл. 151° (из сп.). При озонировании **III** образуется **VI**, выход 58%, т. пл. 187°. 1,3 *г* **V** или 0,5 *г* **VI** кипятят 30 мин. с 70 *мл* HCl-CH_3COOH (2 : 1),

выливают в воду, р-р промывают эфиром, доводят pH до 5,аммиаком и эфиром извлекают **VIII**, выход 61—66%; тригидрат, т. пл. 75° (из водн. сп.), безводн., т. пл. 144°; хлоргидрат, т.пл. 199°, R_f 0,8 (бутанол-CH_3COOH-вода), 0,51 (бутанол-вода, 1 : 1 + немного NH_4OH). Сообщение IX см. РЖХим, 1955, 40145. Л. Я.

25692. Реакция индолилмагнийиодида с еноллактонами γ-кетокислот. Катрицкий, Робинсон (The reaction of indolylmagnesium iodide with enol-lactones of γ-keto-acids. Katritzky A. R., Robinson Robert), J. Chem. Soc., 1955, July, 2481—2485 (англ.)

Индолилмагнийиодид с 4,5-дигидро-5-оксо-2-фенилфураном (**I**), α-ангеликолактоном (**II**) и дилактоном γ-оксопимелиновой к-ты (**III**) образуют 1-ацилированные индолы: 1-β-бензоилпропионилиндол (**IV**), 1-левулоилиндол (**V**) и 1-(6-карбокси-4-оксогексаноил)-индол (**VI**) соответственно. Строение их доказано щел. гидролизом, характерным для 1-ацилированных индолов и отсутствием связи N — H в ИК-спектре. При изменении р-рителя, времени р-ции, т-ры из **I** в чистом виде выделен только **IV**. Попытка зациклизовать синтезированные 1-оксоацилиндолы оказалась успешной лишь на примере **V**, который при циклизации дал 3-метил-1,2-(2′,7′)-бензиленпирид-6-он (**VII**). Из 3,51 *г* индола, 0,87 *г* Mg, 4,8 *г* CH_3J и 4,5 *г* **I** в эфире получен **IV**, выход 37%, т. пл. 147—149° (из сп.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 231—232° (из CH_3COOH); семикарбазон, т. пл. 178—180° (из сп.). При нагревании 0,2 *г* **IV** с 6 *мл* 5%-ного р-ра NaOH и 1,5 *мл* спирта (60°, 4 часа) выделен индол в виде пикрата, т. пл. 181—185° (разл., из бзл.) и бензоилпропионовая к-та в виде семикарбазона. Из 19,6 *г* **II**, индолилмагнийиодида (из 23,4 *г* индола) был выделен семикарбазон **V**, выход 41%, т. пл. 216° (из сп.), при его разложении получен (пировиноградной к-той в CH_3COOH, кипячение 15 мин.) **V**, выход 79%, т. пл. 78—79° (из водн. сп.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 214—215° (из толуола); оксим, т. пл. 138° (из водн. сп.). Щел. гидролиз **V** 2 н. NaOH приводит к индолу и левулиновой к-те. Из 30,8 *г* **III** и индолилмагнийиодида (из 23,2 *г* индола) в анизоле выделен семикарбазон **VI**, выход 26%, т. пл. 189—190° (из пентанола), при разложении его получен **VI**, выход 77%, т. пл. 126—126,5° (из водн. сп.); метиловый эфир **VI** (CH_2N_2), т. пл. 73—73,5° (из CH_3OH); 2,4-динитрофенилгидразон эфира, т. пл. 144—146° (из сп.). Щел. гидролиз **VI** приводит к индолу и γ-оксопимелиновой к-те. При добавлении смеси 15 *мл* конц. H_2SO_4 и 15 *г* **V** к 25 *мл* CH_3COOH и 32 *мл* 60%-ной $HClO_4$ получен перхлорат **V**, выход 36%, т. пл. 275° (взрывает, из CH_3COOH). При встряхивании 12 *г* его с 60 *г* $CHCl_3$, 30 *мл* воды и 40 *мл* NH_3 (*d* 0,88) в течение 5 мин. получен **VII**, т. пл. 154—155,5° (из CH_3COOH), образует аналогично некоторым производным стрихнина с теплым спирт. р-ром KOH коричнево-желтый р-р с зеленой флуоресценцией. Н. С.

25693. Синтезы 4- и 6-броминдолов, 4- и 6-аминоиндолов, а также некоторые превращения этих соединений. Плинингер (Die Synthese des 4- und 6-Brom-indols und 4-und 6-Amino-indols sowie einige Umsetzungen dieser Verbindungen. Plieninger Hans), Chem. Ber., 1955, 88, № 3, 370—376 (нем.)

Для изучения возможного пути синтеза лизергиновой к-ты исследованы некоторые превращения 4- и 6-броминдолкарбоновых-2 к-т (**I** и **II**), полученных соответственно из 2-бром-(**IIIа**) и 4-бром-6-нитротолуолов (**IIIб**). К р-ру. C_2H_5ONa (из 51 *г* Na) в 670 *мл* абс. C_2H_5OH при 20—30° приливают 324 *г* диэтилоксалата и затем 489 *г* смеси **IIIа** и **IIIб**, полученной при бромировании *о*-$O_2NC_6H_4CH_3$; через сутки при 20° добавляют 400 *мл* воды, отгоняют спирт, добавляют воду до прежнего объема и прозрачный р-р сливают с выделившегося масла; через сутки из р-ра выкристаллизовывается Na-соль 4-бром-6-нитрофенилпировиноградной к-ты (**IV** — к-та), выход 140 *г*, т. пл. 196° (из воды); водн. р-р Na-соли **IV** подкисляют HCl (к-той), получают **IV**, т. пл. 138—140°. Маточный р-р от Na-соли **IV** подкисляют, выделившуюся 2-бром-6-нитрофенилпировиноградную к-ту (**V**) извлекают C_6H_6 и вытяжку частично упаривают; выход **V** 100 *г*, т. пл. 117° (из бзл.) (Ср. разделение 2-хлор-(**VI**) и 4-хлор-(**VII**) -6-нитрофенилпировиноградных к-т (РЖХим, 1955, 31740). Восстановление **IV** и **V** действием $Fe(OH)_2$ по описанному ранее методу (Uhle F. C., J. Amer. Chem. Soc., 1949, **71**, 761) приводит соответственно к **I**, т. пл. 263°, и **II**, т. пл. 220—224°. 5 *г* **I** смешивают с 11 *г* CuBr, добавляют 25 *г* чистого синтетич. хинолина и нагревают на масляной бане до прекращения выделения CO_2 (420 *мл*), плав растирают, встряхивают с NH_4OH и эфиром до растворения (2 часа), фильтруют, водн. слой извлекают эфиром, вытяжки промывают разб. HCl, эфир удаляют, 4-броминдол (**VIII**) перегоняют с паром и извлекают эфиром, выход 2,44 *г* (масло). Аналогично получают 6-броминдол, т. пл. 94°. Сходным образом при применении CuCl из **I** в результате одновременного обмена галоида получают маслянистый 4-хлориндол и из **II** — 6-хлориндол, т. пл. 78—80°. 4 *г* **I** нагревают 3 часа с 100 *мл* конц. NH_4OH при 220°, 4-аминоиндол (**IX**) многократно извлекают эфиром, эфир. р-р промывают водн. CH_3COOH, уксуснокислую вытяжку подщелачивают, **IX** извлекают эфиром, выход 1,34 *г*, т. пл. 108° (из эф.-петр. эф.). Аналогично получают 6-аминоиндол, т. пл. 68—70°, 6-ацетамидоиндол, т. пл. 169°. На основании этих результатов автор делает вывод о легкости нуклеофильного замещения в положениях 4 и 6 индола. 15 *г* **I** кипятят в 75 *мл* 15%-ного спирт. HCl, выпавший по охлаждении этиловый эфир **I** (**X**) промывают р-ром Na_2CO_3, т. пл. 161° (из сп.). Аналогично синтезируют этиловый эфир **II** (**XI**), т. пл. 186—187°. 5,1 *г* **X** вносят в смесь 5,1 *г* пиперидина, 10 *мл* 60%-ной водн. CH_3COOH и 4,5 *мл* 30%-ного формалина, добавляют 5 *мл* спирта, нагревают ~ 1 час на водяной бане, разбавляют 200 *мл* воды, извлекают эфиром, водн. р-р фильтруют, фильтрат подщелачивают Na_2CO_3, выпадает 3-(N-пиперидинометил)-4-бром-2-карбэтоксииндол (**XII**), выход 5 *г*, т. пл. 148° (из сп.); 3-(пиперидинометил-)-6-бром-2-карбэтоксииндол (**XIII**) получают аналогично, т. пл. 122—124°. 2 *г* **VIII** прибавляют при охлаждении к смеси 1,5 *мл* пиперидина, 5 *мл* 60%-ной CH_3COOH и 1,5 *мл* 30%-ного формалина, по окончании разогревания разбавляют водой и 3-(пиперидинометил)-4-броминдол (**XIV**) выделяют подобно **XII**, выход 3 *г*, т. пл. 190° (из сп.). 5 *г* **XIV** в 10 *мл* спирта обрабатывают 1,65 *г* $(CH_3)_2SO_4$, полученный р-р приливают к смеси 2,2 *г* 2-карбэтоксициклогексанона (**XV**) и р-ра C_2H_5ONa (из 0,2 *г* Na) в 10 *мл* спирта, нагревают 5 мин. на водяной бане, разбавляют водой, извлекают эфиром, эфир. р-р промывают разб. CH_3COOH и испаряют; выход 1-(4-бромскатил-)-1-карбэтоксициклогексанона-2 (**XVI**) 2,5 *г*, т. пл. 160—165°. Сходным образом из 5,8 *г* **XII** получают 1-(2-карбэтокси-4-бромскатил)-1-карбэтоксициклогексанон-2 (**XVII**), выход 3,2 *г*, т. пл. 201°, и из **XIII** — 1-(2-карбэтокси-6-бромскатил)-2-карбэтоксициклогексанон-2, т. пл. 194—196. 3 *г* **XIV** в 10 *мл* $C_6H_5CH_2OH$ нагревают при 40° с 1,5 *г* $(CH_3)_2SO_4$ и смесь добавляют к 2,4 *г* бензилового эфира циклогексанонкарбоновой-2 к-ты; полученный р-р приливают к р-ру $C_6H_5CH_2OK$ (из 0,4 *г* K) в 15 *мл* $C_6H_5CH_2$-OH, дальнейшие операции, те же, что при синтезе **XVI**; бензиловый эфир 1-(4-бромскатил)-циклогексанонкарбоновой-1 к-ты (**XVIII**) закристаллизовывается при растирании с толуолом, выход 1,7 *г*, т. пл. 116—117° (из сп.). Попытки циклизации (ср. Зелинский Н. Д.,

Мозер А., Ber., 1902, **35**, 2684) **XVI** действием Mg в тетрагидрофуране при кипячении 5 час. **XVII** и **XVIII** действием Na в ксилоле или жидком NH_3 и **XVII** действием Li в тетрагидрофуране или в дифениловом эфире не дали результатов. К 2 *г* Mg-порошка, активированному J_2 и 2 *г* CH_3J в 5 *мл* абс. эфира добавляют 2 *г* N-бензил-4-броминдола, нагревают до кипения, по окончании р-ции снова добавляют CH_3J и нагревают еще 2 часа, смесь обрабатывают твердой CO_2, Mg-соль N-бензилиндолкарбоновой-4 к-ты (**XIX** — к-та) разлагают разб. H_2SO_4, извлекают эфиром, эфир. р-р **XIX** промывают р-ром Na_2CO_3; подкислением последнего выделяют **XIX**, т. пл. 178—180° (из сп.-воды). А. Х.

25694. О производных алкилениминов. Сообщение 10. Синтез соединений, обладающих противофибрилляторным действием. Шпильман, Гофман (Über Alkylenimin-Derivate. 10. Mitteilung. Synthese antifibrillatorisch wirksamer Substanzen. Spillmann M., Hoffmann K.), Helv. chim. acta, 1954, **37**, № 6, 1699—1706 (нем.)

Для фармакологич. испытания синтезирован ряд производных β-фенилэтиламина типов А, Б, В, Г.

Тип А: IX-XIII Тип Б: XIV, XV Тип В: XVI-XIX Тип Г: XX-XXVIII

В-ва типов А и Б получены: конденсацией замещ. в ядре β-фенилэтиламинов (ФЭА) с фурфуролом (**I**) с последующим гидрированием и метилированием; конденсацией ФЭА с тетрагидрофурфурилбромидом (**II**) или тетрагидрофурфурилхлоридом (**IIa**) с последующим метилированием; конденсацией N-метилтетрагидрофурфуриламина (**III**) с β-фенилэтилхлоридом (**IV**). В-ва типа В синтезированы восстановительным алкилированием ФЭА α-инданоном (**V**) с последующим метилированием. В-ва типа Г получены из ангидридов гемипиновой к-ты и ее мета-изомера (соответственно **VI** и **VII**) и ФЭА. Наибольший интерес по действию на фибрилляцию сердца представляет N-[β-(3′,4′-метилендиоксифенил)-этил]-N-тетрагидрофурфурилметиламин (**VIII**). Синтез в-в типа А и Б. а) 0,05 моля ФЭА и 0,05 моля **I** кипятят в 100 *мл* спирта и затем гидрируют над 5 *г* Ni-катализатора Рупе при 40—50°, поглощается 1 *экв.* H_2. Продукт р-ции метилируют действием CH_2O и HCOOH, выход 40—50%. б) синтез проводят как указано в (а), но гидрируют при 40—50 *ат.*; при этом поглощается 3 *экв.* H_2 (гидрируется фурановое ядро и C = = N-связь), выход продукта р-ции 60%. в) 0,2 моля **I** и 0,2 моля гомопиперониламина в 200 *мл* изопропанола гидрируют над 1 *г* 5%-ного Pd/C при 90° и 50 *ат*, поглощается 0,6 *экв* H_2; выход **VIII** 70—80%. г) 0,1 моля ФЭА и 0,05 моля **IIa** нагревают 2 часа при 150—160°, отгоняют и метилируют вторичный амин как указано в (а), выход 40—60%. д) 0,2 моля ФЭА, 0,21 моля **II** и 0,3 моля K_2CO_3 перемешивают 1—2 часа при 120°; метилирование проводят как указано в (а), выход 50—70%. е) Синтез проводят как указано в (д), но исходными в-вами служат **III** и **IV**, выход 65%. Получены в-ва [указан тип в-ва, значения R, R^1, R^2 (или R и $R^1 + R^2$), т. кип. в °С/*мм*, хлоргидрат, т. пл. в °С]: А, H, H, H, 103—108/0,04, 126—128; А, OCH_3, OCH_3, H, 131—133/0,15,—; А, H, OCH_3, OCH_3, 141—144/0,02, 140—142; А, OCH_3, OCH_3, OCH_3, 140—142/0,15, 113—114; А, H,— OCH_2O—, 130—131/0,15, 138—139; Б, OCH_3, OCH_3, H, 129—130/0,08,—; Б, H, — OCH_2O —, 130—131/0,08,—. Синтез в-в типа В. Растворяют 0,05 моля ФЭА и 0,05 моля **V** в 50 *мл* спирта и гидрируют над Pt (из 0,5 *г* PtO_2); при 40—50° поглощается 1,12 *л* H_2, выход продукта гидрирования 60—90%; после метилирования выход продукта р-ции 70—90%. Получены в-ва типа В (перечисляются значения R, R^1, R^2 (или R и $R^1 + R^2$), R^3, т. кип. в °С/*мм*, хлоргидрат, т. пл. в °С): H, OCH_3 OCH_3, H,—, 150—151; OCH_3, OCH_3, H, H, 165—170/0,1,—; H, OCH_3, OCH_3, OCH_3, 185—190/0,1, 188—189; H,— OCH_2O —, H, —, 178—179. α(-N-метил-N-тетрагидрофурфурил)-аминоиндан, т. кип. 128—130°/0,15 *мм*; оксалат, т. пл. 173—174°. Синтез в-в типа Г. Кипятят 1 час 0,2 моля **VI** или **VII** и 0,1 моля ФЭА в 150 *мл* этилацетата, продукт р-ции нагревают 1 час при 200°/12 *мм*, получают с выходом 70—80% имид, который восстанавливают $LiAlH_4$, выход до 60—80%. Получены в-ва типа Г (перечисляются значения R, R^1, R^2 (или R и $R^1 + R^2$), R^3, R^4, R^5, R^6, (т. кип. в °С/*мм*, соль, т. пл. в °С): H, —OCH_2O—, H, H, H, H,—, хлоргидрат, 194—195; OCH_3, OCH_3, H, H, H, H, H, 172—175/0,1, хлоргидрат, 133—134; H,— OCH_2O —, H, OCH_3, OCH_3, H,—, хлоргидрат, 154—155; H, OCH_3, OCH_3, H, OCH_3, OCH_3, H, 203—205/0,15, хлоргидрат, 164—165; OCH_3, OCH_3, H, H, OCH_3, OCH_3, H, 185—190/0,15, оксалат, 147—148; H, OCH_3, OCH_3, OCH_3, OCH_3, OCH_3, H, 212—215/0,15, хлоргидрат, 196—197; H, OCH_3, OCH_3, OCH_3, OCH_3, OCH_3, H,—, бромметилат, 188—189; H, — OCH_2O—, H, H, OCH_3, OCH_3,—, хлоргидрат, 228—229; H, OCH_3, OCH_3, OCH_3, H, OCH_3, OCH_3,—, хлоргидрат, 228—229. Кипятят 18,5 *г* фталимида калия и 11,5 *г* **IIa** с 80 *мл* диметилформамида (3 часа), получают N-тетрагидрофурфурилфталимид (**IX**), выход 69%, т. пл. 80—81° (из этилацетата). **IX** восстанавливают $LiAlH_4$ в N-тетрагидрофурфурилизоиндолин, т. кип. 107—110/°0,12 *мм*, выход 43%, хлоргидрат, т. пл. 153—154° (из сп.-эф.). Предыдущее сообщение см. РЖХимБх, 1955, 5650. К. Д.

25695. О производных алкилениминов. Сообщение 11. Производные пиперидина, обладающие возбуждающим действием на центральную нервную систему. I. Зури, Гофман (Über Alkylenimin-Derivate. 11. Mitteilung. Piperidin-Derivate mit zentralerregender Wirkung. I. Sury F., Hoffmann K.), Helv. chim. acta, 1945, **37**, № 7, 2133—2145 (нем.)

Для получения в-в, обладающих возбуждающим действием на центральную нервную систему, синтезирован ряд 2-замещенных пиперидинов (**Ia — р**) по схеме: пиридилацетонитрилы (**IIa — р**) омылением и декарбоксилированием превращены в ω-замещенные 2-метилпиридины (**IIIa — р**), гидрирование которых приводит к **I**; алкилированием **I** получены соответствующие N-алкилзамещенные (**IVa — в, е, ж, р**).

I, III R″=H; **II** R″=CN; **IV** R″=алкил;

а R=R′=C_6H_5; **б** R=C_6H_5, R′=*п*-ClC_6H_4; **в** R=R′=*п*-ClC_6H_4; **г** R=R′=*п*-$CH_3C_6H_4$; **д** R=C_6H_5, R′=3,4-ксилил; **е** R=R′=*п*-$CH_3OC_6H_4$; **ж** R=C_6H_5, R′=CH_3; **з** R=C_6H_5, R′=C_2H_5; **и** R=C_6H_5, R′=*н*-C_3H_7; **к** R=C_6H_5, R′=*изо*-C_3H_7; **л** R=*п*-ClC_6H_4, R′=*иго*-C_3H_7; **м** R=C_6H_5, R′=*изо*-C_4H_9; **н** R=C_6H_5, R′=*изо*-C_5H_{11}; **о** R=C_6H_5, R′=циклогексил; **п** R=C_6H_5, R′=1-(1-пиперидил)-пропил; **р** R=C_6H_5, R′=$C_6H_5CH_2$

Гидрирование четвертичных солей, полученных из **III**, также приводит к **IV**. Синтез **II** осуществлен двумя путями: а) конденсацией 2-бромпиридина (**V**) с дизамещенными ацетонитрила CNCH(R)R′ (**VI**) в присутствии $NaNH_2$; б) конденсацией **VI** (R = C_6H_5, R′= = 2-пиридил) (**VIa**) с алкил-(**VII**), циклоалкил-(**VIIa**)

и арилалкилгалогенидом (**VIIб**) в присутствии $NaNH_2$. **IIо** получен гидрированием **IIа** над Ni. Дальнейшее гидрирование **IIо** приводит к смеси **IIо**, **II** (R = R'= циклогексил) и продуктов расщепления. Конденсацией **V** с флуореном (**VIII**) в присутствии $NaNH_2$ и последующим гидрированием образовавшегося 9-(α-пиридил)-флуорена (**IX**) получен 9-(α-пиперидил)-флуорен (**X**). При конденсации **V** с **VIII** побочно образуется 9,9-ди-(α-пиридил)-флуорен (**XI**), гидрирование которого приводит к 9,9-ди-(α-пиперидил)-флуорену (**XII**). **I** (R≠R') образуют 2 диастереомера-рацемата, обладающих различным фармакологич. действием, разделение которых проведено при помощи фракционной кристаллизации смеси их хлоргидратов или пикратов. Найдено, что **Iа** оказывает физиологич. действие при применении в очень малых дозах (0,001 *г/кг*). К суспензии 1,1 моля $NaNH_2$ в 300 *мл* абс. диоксана (**XIII**) прибавляют р-р 1 моля **VI** (R=R'=арил) в 300 *мл* **XIII** (или абс. толуола), смесь нагревают 4 часа (110—120°), прибавляют по каплям при 90—100° смесь **V** со 100 *мл* **XIII**, нагревают 4—5 час. при 110—120°, охлаждают, выливают в 4 *л* ледяной воды, фильтруют или экстрагируют $CHCl_3$ и полученный **II** перекристаллизовывают (из спирта или CH_3OH) или перегоняют. Аналогично конденсируют **VIа** с **VII**, **VIIа**, **VIIб** (прибавление которых ведут при 20°) и получают **II** (последовательно указаны т. кип. в °С/*мм*, т. пл. в °С): **а**, —, 123—125; **б**, —, 82—83; **д**, —, 101—102; **е**, —, 120—121; **ж**, 186—190/12,—; **з**, —, 170—173/0,02, **и**, 139—146/0,02,—; **к**, 138—140/0,02,—; **л**,—89—90; **м**, 135—140/0,01,—; **н**, 153—155/0,02,—; **о**, —, 134—135; **п**, 198—204/0,05, —; **р**, —, 108—109 (**в** и **г** превращены в **III** без выделения в чистом виде). Омыление **II** и последующее декарбоксилирование проведено двумя путями: а) р-р 1 моля **II** (R = = R'= арил) в 500 *мл* 70%-ной H_2SO_4 нагревают 5—6 час. (150°), охлаждают, выливают на 2 *кг* льда, подщелачивают конц. р-ром NaOH, извлекают эфиром, выделяют **III**; б) р-р 1 моля **II** в 1 *л* CH_3OH нагревают с р-ром 224 *г* KOH в 340 *мл* воды (215—225°, 5—6 час.), охлаждают, выпаривают, извлекают эфиром и выделяют **III** (последовательно указаны т. кип. в °С/*мм*, т. пл. в °С): **а**, 157—159/0,02, 60—61; **б**, 182—185/0,01, 82—83; **в**, 194—195/0,01,—; **г**, 182—183/0,01,—; **д**, 194—195/0,03, 81—82; **е**, 198—201/0,02,—; **ж**, 142—143/12,—; **з**, 104—106/0,01,—; **и**, 158—162/12,—; **к**, 153—155/12, —; **л**, 179—180/14,—; **м**, 157—162/12,—; **н**, 172—174/12,—; **о**, 148—151/0,01, 73—74; **п**, 177—178/0,04,—; **р**, 170—171/0,03, —. Р-р 0,01 моля **III** в 100 *мл* лед. CH_3COOH (или 225 *мл* абс. спирта) гидрируют над Pt (из 0,5 *г* PtO_2) при 40° (или над скелетным Ni или Pd/C при 95—100°, 100 *ат*), фильтруют, отгоняют р-ритель в вакууме, остаток растворяют в воде, подщелачивают (конц. NaOH), извлекают эфиром и получают **I**. Синтезированы **I** (последовательно указаны т. кип. в°С/*мм* и т. пл. в °С основания **I**, т. пл. хлоргидрата, пикрата и оксалата в °С, т. пл. хлоргидрата и пикрата 2-го диастереомера в °С): **а**, 150—151/0,01, 65—67, 286—287, 199—200, —, —, —; **б**, 168—170/0,01,—, 283—285, —, —, —, —; **в**, 192—194/0,01, 105—106, 270—271, —, —, —, —; **г**, —, 105—106, 295—296, —, —, —, —; **д**, 186—187/0,01, —, 284—286, —, —, —, —; **е**, 235—238/0,1, 88—89, —, —, 120 (разл.),—, —; **ж**, 132—135/12, —, 201—202, —, —, 164—166, —; **з**, 138—140/12, —, 180,5—182, 177—178, —, —, 167—168; **и**, 153—154/12, —, 202—203,—, —, —, —; **к**, 149—150/12, —, 266—267, —, —, 234—235, —; **л**, 166—168/12, —, 252—254, —, —, —, —; **м**, 158—160/12, —, 238—239, —, —, 223—224, —; **н**, 172—174/14, —, 179—180, —, —, 199—200, —; **о**, 150—151/0,01, —, 289—290, —, —, 266—267, —; **п**, 167—170/0,05, —,—,—,—,—,—; **р**, 158—159/0,02,—, 220—221, —,207—208,193,5—195,—. Кроме того, получен хлоргидрат **I** (R = R' = 4-HOC_6H_4), т. пл. 291—292°. К р-ру 0,1 моля **I** (R = R' = арил) в 0,3 моля 100%-ной HCOOH прибавляют 0,3 моля 40%-ного р-ра CH_2O, нагревают 4 часа (100—120°), подщелачивают, извлекают эфиром и после обычной обработки получают соответствующие **IV** (R" = CH_3). 0,1 моля **III** (R = = R'= арил) обрабатывают 0,11 моля $(CH_3)_2SO_4$ в 100 *мл* этилацетата, образовавшуюся четвертичную соль **III** гидрируют в 150 *мл* CH_3OH над Pt (из 0,5—1 *г* PtO_2) и из полученной четвертичной соли **IV** после обычной обработки получают **IV** (R" = CH_3). Кипячением р-ра 0,1 моля **I** в 100 *мл* C_6H_6 с 0,05 моля соответствующего **VII** (1—10 час.) также получают **IV**. 0,1 моля **IV** (R" = CH_3) нагревают 30 мин. (~90—100°) с 0,2 моля метилгалогенида в 60 *мл* этилацетата и после многочасового стояния получают соответствующие четвертичные соли. Синтезированы **IV** (перечисляются R", т. кип. в °С/*мм*, т. пл. в °С основания, т. пл. хлоргидрата, пикрата, хлор-, бром- и иодметилата в °С): **а**, CH_3,152—154/0,03, 62—64,—,181—182, 220—222, 211—213, —; **а**, $CH_2CH=CH_2$, 170—172/0,03, —, —, 193—194, —, —, —; **а**, $C_6H_5CH_2$, —, 126—127, 261—263, —, —, —, —; **б**, CH_3, 165—167/0,02, —, —, 195—196, —, —, —; **в**, CH_3, 196—197/0,01, —, 261—262, —, —, —, 154—155; **е**, CH_3, 230—233/0,1, 88—89, —, —, —, 55—57 (разл.),—; **ж**, CH_3, 139—140/12, —, —, 150—151,—, 166—168,—; **р**, CH_3, 154—155/0,03, —, —, 185—186, —, —, —. Р-р 83 *г* **VIII** в 250 *мл* абс. толуола нагревают (60—90°, 1 час и 90—130°, 1 час) с 23 *г* $NaNH_2$, при 70—85° прибавляют по каплям р-р 88 *г* **V** в 50 *мл* толуола, смесь нагревают 3 часа при 120—130°, охлаждают, прибавляют по каплям 50 *мл* CH_3OH, затем — 100 *мл* воды, разбавляют толуольный р-р эфиром, извлекают 70%-ной H_2SO_4, экстракт подщелачивают (конц. NaOH), извлекают эфиром и получают **IX**, выход 28 *г*, т. кип. 187—200°/0,01 *мм*; пикрат, т. пл. 182—184° (из сп.); побочно образуется **XI**, выход 15 *г*, т. пл. 213—214°. Гидрированием 27 *г* **IX** (100 *мл* лед. CH_3COOH, 1 *г* PtO_2, 40—45°) получают **X**, т. кип. 175—177°/0,01 *мм*, т. пл. 104—105° (из петр. эф.); хлоргидрат, т. пл. 217—218° (из CH_3OH-эф.). 13 *г* **XI** гидрируют аналогично **IX** (100 *мл* лед. CH_3COOH, 0,5 *г* PtO_2), извлекают $CHCl_3$ и получают **XII**, т. пл. 150—151° (из эф.); хлоргидрат, т. пл. 180—191° (из CH_3OH-эф.). Из 128 *г* **VI** (R = R'= C_6H_5) (в 250 *мл* **XIII**) и 83 *г* 4-хлорпиридина в присутствии 28 *г* $NaHN_2$ аналогично **II** получают 4-(дифенил-ω-цианметил)-пиридин, выход 126 *г*, омылением и декарбоксилированием которого (80%-ная H_2SO_4, 150—160°) получают 4-дифенилметилпиридин (**XIV**), выход 85 *г*, т. пл. 121—122° (из CH_3OH-эф.). К р-ру 32 *г* **XIV** в 800 *мл* *н*-C_4H_9OH постепенно прибавляют 61 *г* Na, кипятят до полного растворения Na, подкисляют 300 *мл* конц. HCl, отгоняют р-ритель в вакууме, подщелачивают (конц. NaOH), извлекают эфиром и получают 4-дифенилметилтетрагидропиридин, выход 20,7 *г*, т. кип. 155—170°/0,02 *мм*, гидрирование которого (100 *мл* лед. CH_3COOH, 0,5 *г* PtO_2) приводит к 4-дифенилметилпиперидину (**XV**); хлоргидрат, т. пл. 259—260°; N-метилпроизводное (получено аналогично **IV** (R'=CH_3); хлоргидрат, т. пл. 287—288°. **XV** получают также гидрированием спирт. р-ра **XIV** над Ni-катализатором (100°, 100 *ат*). 6,1 *г* 3-дифенилметилпиридина гидрируют в 60 *мл* лед. CH_3COOH (0,1 *г* Pt, 40—45°), выпаривают р-р в вакууме, прибавляют к остатку 100 *мл* воды, извлекают эфиром, водн. р-р подщелачивают и получают 3-дифенилметилпиперидин, выход 4,2 *г*, т. пл. 74—76° (из *изо*-$C_3H_7)_2O$).

В. З.

25696. О производных алкилениминов. Сообщение 12. Производные пиперидина, обладающие возбуждающим действием на центральную нервную систему. П. Гер, Зури, Гофман (Über Alkylenimin-

Derivate. 12 Mitteilung. Piperidin-Derivate mit zentralerregender Wirkung. II. H e e r J., S u r y E., H o f f m a n n K.), Helv. chim. acta, 1955, **38**, № 1, 134—140 (нем.; рез. англ.)

С целью изучения зависимости между строением и возбуждающим действием на центральную нервную систему синтезирован ряд 2-замещ. пиперидина (**Iа—г**, **IIа—е**). **Iа** получен конденсацией 2-бензоилпиридина (**III**) или 2-бензоилпиперидина (**IV**) с BrMgC = CHCH= = CHS (**V**) и последующим восстановлением образующихся при этом 2-(фенилтиенил-2′-оксиметил)-пиридина (**VI**) или соответственно 2-(фенилтиенил-2′-оксиметил)-пиперидина (**VII**) действием Na в C_4H_9OH. Восстановление **VI** действием HJ приводит к 2-(фенилтиенил-2′-метил)-пиридину (**VIII**), из которого при действии Na в C_4H_9OH также получен **Iа**. Синтезировать **Iа** из 2-бромтиофена (**Va**) и фенил-(2-пиридил)-ацетонитрила (**IX**), а также каталитич. гидрированием **VI** и **VIII** не удалось. **Iб** получен конденсацией этилового эф. пипеколиновой к-ты (**X**) с **V** и последующим восстановлением образующегося 2-ди-(тиенил-2)-оксиметилпиперидина (**XI**) аналогично **VI—VIII**, а **Iв** и **Iг** – взаимодействием 2-бромпиридина (**XII**) с **IX**, последующим омылением и декарбоксилированием образовавшегося при этом фенилди-(2-пиридил)-ацетонитрила (**XIII**) до фенилди-(2-пиридил)-метана (**XIV**) и ступенчатым гидрированием последнего над Pt. **IIа — г** синтезированы при взаимодействии 2-дифенилметилпиридина (**XV**) с алкилгалогенидами (**XVI**) и последующим гидрированием образовавшихся при этом алкилпроизводных (**XVIIа — г**) над PtO_2. Метилированием **IIа, б** получены **IIе, д**. Физиологически наиболее активны **Iа** и **Iб**, причем **Iа** не уступает по силе действия **I**($R^2=R^3$ = $= C_6H_5$); активность **VII** и **XI** значительно ниже, **Iв** обладает очень слабым действием, а **Iг** не активен. К р-ру **V** (из 10 *г* Mg и 80 *г* **Va** в 500 *мл* эфира) прибавляют 1 час при —5° 36,6 *г* **III**, нагревают до 24°, оставляют на 3 часа и выливают на смесь льда с HCl (к-той), экстрагируют эфиром, водн. слой подщелачивают, выделившееся основание растворяют в эфире и получают **VI**, выход 44.2 *г*, т. пл. 82—83° (из (*изо*-$C_3H_7)_2O$). Р-р 10 *г* **VI** в 60 *мл* лед. CH_3COOH кипятят 2—3 мин. с 20 *мл* HJ (*d* 1,75) и 5 *мл* конц. HCl, охлаждают, выливают в р-р 20 *г* $NaHSO_3$ в 1 *л* воды, разбавляют р-ром NH_4OH, выделившееся основание растворяют в эфире и из эфир. р-ра выделяют хлоргидрат **VIII**, выход 6,5 *г*, т. пл. 165°. К р-ру 7 *г* **VIII** в 200 *мл* C_4H_9OH постепенно прибавляют при 110° 7 *г* Na, по окончании р-ции выпаривают р-р в вакууме, к остатку прибавляют воду, обрабатывают эфиром, извлекают разб. CH_3COOH, подщелачивают р-ром NH_4OH и получают неочищ. **Iа**, выход 5,6 *г* (2-й диастереомер-рацемат не выделен); хлоргидрат, т. пл. 260—266°. 13 *г* **VI** восстанавливают аналогично **VIII** (30 *г* Na, 500 *мл* C_4H_9OH), выход неочищ. **Iа** 11,2 *г*. К р-ру 32 *г* неочищ. 2-(фенилоксиметил)-пиперидина (получен гидрированием **III** в р-ре лед. CH_3COOH над Pt) в 160 *мл* лед. CH_3COOH осторожно прибавляют 13,2 *г* CrO_3 в 15 *мл* воды и 75 *мл* лед. CH_3COOH, оставляют на ~16 час., выпаривают в вакууме, к остатку прибавляют р-р NH_4OH, выделившееся масло растворяют в эфире и получают **IV**, выход 31,4 *г* (неочищ.), т. пл. 90—92° (из эф.). Из р-ра **V** (из 35 *г* **Va** и 5 *г* Mg в 250 *мл* эф.) и р-ра 18,9 *г* **IV** в 90 *мл* C_6H_6 и 90 *мл* эфира аналогично **III** получают **VII**, выход 23,4 *г* (неочищ.), т. пл. 131—132° (из (*изо*-$C_3H_7)_2O$). 10,1 *г* **VII** восстанавливают аналогично **VIII** (20 *г* Na, 400 *мл* C_4H_9OH) и получают **Iа**, выход (неочищ.) 8,37 *г*. Из р-ра **V** (из 75 *г* **Va** и 12 *г* Mg в 300 *мл* эфира) и р-ра 23,3 *г* **X** в 100 *мл* эфира аналогично **III** (приливание **X** 30 мин.) получают **XI**, выход (неочищ.) 22,4 *г*, т. пл. 123—125° (из ацетона-CH_3OH). 15 *г* **XI** восстанавливают аналогично **VIII** (30 *г* Na и 500 *мл* C_4H_9OH) и получают **Iб**, выход 6,77 *г*, т. кип. 185—195°/0,15 *мм*; хлоргидрат, т. пл. 244—246° (из CH_3OH-этилацетата). Из 97 *г* **IX** и 240 *г* **XII** аналогично описанному в сообщении 11 (59 *г* $NaNH_2$, 350 *мл* толуола) получают **XIII**, выход 50 *г*, т. кип. 180—189°/0,03 *мм*, который гидролизуют и декарбоксилируют (56 *г* KOH в 250 *мл* CH_3OH и 84 *мл* воды, 215—225°, 10 час.) в **XIV**, т. кип. 170—176°/0,01 *мм*, т. пл. 83—84°; дипикрат, т. пл. 169—170° (из ацетона-CH_3OH). Р-р 6,5 *г* монохлоргидрата **XIV** в 50 *мл* CH_3OH гидрируют над Pt (из 0,2 *г* PtO_2) до поглощения 3 молей H_2 на 1 моль **XIV** и получают (после выпаривания фильтрата досуха) **Iв**, т. пл. 170—171° (из CH_3OH-эф.), гигроскопичен. Р-р 28,95 *г* **XIV** в 120 *мл* лед. CH_3COOH гидрируют над Pt (из 1 *г* PtO_2) до поглощения 6 молей H_2 на 1 моль **XIV** и получают **Iг**, т. кип. 144—146°/0,005 *мм*, т. пл. 60—61° (из петр. эф.); дихлоргидрат, т. пл. 305—306° (из CH_3OH-эф.). К р-ру 0,1 моля **XV** в 120 *мл* диоксана прибавляют 8 *г* $NaNH_2$, нагревают 1 час при 70°, прибавляют 0,1 моля соответствующего **XVI**, выливают в воду, выделившееся масло растворяют в эфире и получают следующие **XVII**: **а**, т. кип. 142—144°/0,1 *мм*, т. пл. 50—51°; **б**, т. кип. 140—142°/0,1 *мм*; **в**, т. кип. 128—130°/0,02 *мм*; **г**, переработан без очистки. Р-р 10 *г* **XVII** в 100 *мл* лед. CH_3COOH гидрируют в присутствии Pt (из 0,4 *г* PtO_2) при 40° до поглощения 6 молей H_2 на 1 моль **XVII** и после обычной обработки получают ~10,4 *г* неочищ. **II (а — г)**, обработкой которых спирт. р-ром HCl получают хлоргидраты следующих **II** (приводится т. пл. в °С): **а**, 278—280; **б**, 245—247; **в**, 243—245; **г**, 233—235. ~11,3 *г* **IIа, б** кипятят 4 часа в р-ре 6,5 *г* 99%-ной HCOOH и 6,5 *г* 37%-ного CH_2O, отгоняют р-ритель в вакууме и переводят неочищ. **IIд, е** в их хлоргидраты, т. пл. 256—258° и 222—225° соответственно. Все т-ры плавления исправлены. В. З.

CR¹R²R³ — **I а-г, II а-е, VII, XI** (пиперидин, NR⁴); C(C₆H₅)RR¹ — **VI, VIII, XVII а-г** (пиридин)

I $R^1=R^4=H$; **а** $R^2=C_6H_5$, R^3=C=CHCH=CHS; **б** $R^2=R^3$=C=CHCH=CHS; **в** $R^2=C_6H_5$, R^3=2-пиридил; **г** $R^2=C_6H_5$, R^3=2-пиперидил; **II** $R^2=R^3=C_6H_5$; **а** $R^1=CH_3$, $R^4=H$; **б** $R^1=C_2H_5$, $R^4=H$; **в** $R^1=C_3H_7$, $R^4=H$; **г** $R^1=C_4H_9$, $R^4=H$; **д** $R^1=R^4=CH_3$; **е** $R^1=C_2H_5$, $R^4=CH_3$; **VI** R=OH, R^1=C=CHCH=CHS; **VII** R^1=OH, $R^2=C_6H_5$, R^3=C=CHCH=CHS, R^4=H; **VIII** R=H, R^1=C=CHCH=CHS; **XI** R^1=OH, $R^2=R^3$=C=CHCH=CHS, R^4=H; **XVII** $R^1=C_6H_5$; **а** $R=CH_3$; **б** $R=C_2H_5$; **в** $R=C_3H_7$; **г** $R=C_4H_9$

25697. О производных алкилениминов. Сообщение XIII. Производные пиперидина, обладающие возбуждающим действием на центральную нервную систему. III. З у р и, Г о ф м а н (Über Alkylenimin-Derivate. 13. Mitteilung. Piperidin-Derivate mit zentralerregender Wirkung. III. S u r y E., H o f f m a n n K.), Helv. chim. acta, 1955, **38**, № 3, 728—737 (нем.)

С целью доказательства строения ω-замещ. 2-пипеколинов (**Iа — е**), полученных ранее (см. сообщение II, реф. 25695) синтезирован ряд их ненасыщ. аналогов (**IIа — е**), обладающих меньшим возбуждающим действием на центральную нервную систему, чем **I**.

IIa, б, д получены ступенчатым гидрированием соответствующих γ-нитрилкетонов (**IIIa б, д**) над Ni-катализатором. Дальнейшее гидрирование **IIa, б, д** над Pt (из PtO_2) протекает очень медленно и приводит к **Ia, б, д**.

Ia–з; A, II, Б; $NC(CH_2)_3COC(R)(R')(R'')$ IIIa–з

а R=R′=C_6H_5, R″=H; б R=C_6H_5, R′=*n*-ClC_6H_4, R″=H; в R=R′=C_6H_5, R″=CH_3; г R=C_6H_5, R′=*n*-ClC_6H_4, R″=CH_3; д R=C_6H_5, R′=C_2H_5, R″=H; е R=C_6H_5, R′=CH_3, R″=H; ж R=R′=C_6H_5, R″=OH; з R=C_6H_5, R′=CH_3, R″=OH

Ia — д могут быть получены также исчерпывающим гидрированием **IIIa — д** над Ni. Дегидратация (**Iж**) и (**Iз**) приводит соответственно к **IIa и IIe**, при гидрировании которых над Pt (из PtO_2) получены, соответственно, **Ia и Iе**. Восстановление **I ж, з**, дифенил-(**IV**) и фенилметилоксиметилпиридина (**IVa**) при действии Na в C_4H_9OH или $C_5H_{11}OH$ сопровождается отщеплением OH-группы и также приводит к **Ia и I е** соответственно. **Ia** получен непосредственно из дифенил-2-пиперидинацетамида (**Iи**). На основании сравнения УФ-спектров **Ia**, **IIa**, $C_6H_5CH_2C(CH_3) = NC_4H_9$(**V**), 1,1-дифенил-2-(пиперидил-1′)-этилена (т. кип. 154—156°/0,01 *мм*, т. пл. 52—53°) и 1-метил-2-дифенилметилпиперидина (**VI**) (приведены кривые) авторы приходят к выводу, что **II** является в основном смесью изомеров (**II** *А*, и **II** *Б*) лишь с небольшой примесью изомера с семициклич. связью. Это хорошо подтверждается образованием 1,1-дифенил-6-диметиламиногексанона-2 (**VII**) при действии на **IIa** CH_2O и HCOOH. Р-р $C_3H_7(CN)C(COOH)_2$ (**VIII**) (получен омылением р-ра 1 моля диэтилового эфира **VIII** в 250 *мл* CH_3OH нагреванием 15 мин. с р-ром 2,2 моля NaOH в 200 *мл* воды) в 100 *мл* абс. эфира обрабатывают 3 молями дигидропирана в присутствии 2 капель конц. H_2SO_4 (36 час., 25—30°), прибавляют 100 *г* безводн. K_2CO_3, через 3 часа декантируют, отгоняют р-ритель в вакууме (т-ра⩽30°) и получают ди-(тетрагидропираниловый)-эфир **VIII** (**VIIIa**). К р-ру 0,5 моля **VIIIa** в 300 *мл* абс. C_6H_6 прибавляют 0,5 моля NaH (т-ра ⩽30°) и через 4—5 час. прибавляют по каплям 25—30° р-р 0,5 моля соответствующего дизамещ. ацетилхлорида в 100 *мл* абс. C_6H_6. Через 4 часа (30°) прибавляют 100 *мл* лед. CH_3COOH, кипятят 1 час, промывают 2 н. р-ром NaOH и из C_6H_6-р-ра выделяют **III** (последовательно указаны **III**, т. кип. в °С/*мм* и т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона в°С (из хлф.-CH_3OH)): **а**, 185—194/0,01, 146—148; **б**, 206—208/0,25, 159—160; **в**, 198—205/0,02, —; **г**, 203—205/0,01,—; **д**, 151—157/0,03, 99—100. Р-р 0,1 моля **IIIa** (**б** или **д**) в 250 *мл* абс. спирта гидрируют над 5 *г* Ni (100°, 100 *ат*) до поглощения 2 молей H_2 и получают **II** (последовательно указаны т. кип. в °С/*мм*, т. пл. пикрата в °С (из ацетона-CH_3OH)): **а**, 168—170/0,1, 173—174; **б**, 171—173/0,04, 171—172; **д**, 144—145/13, 177—178. При исчерпывающем гидрировании **IIIa — д** в описанных выше условиях получают соответствующие **I** (последовательно указаны т. кип. в °С/*мм*, т. пл. в °С, т. пл. хлоргидрата и пикрата в °С): **а**, 150—151/0,01, 65—67, 286—287 (из *изо*-C_3H_7OH), 199—200 (из ацетона-CH_3OH); **б**, 168—170/0,01,—, 283—285,—; **в**, 160—163/0,01,—, —, 189—190; **г**, 175—178/0,01, —, —, 188—189; **д**, 140—141/13,—, 180,5—182, 177—178. **Ia, б, д** получают также при гидрировании р-ра **IIa, б, д** в 80 *мл* абс. спирта над Pt (из 0,3 *г* PtO_2) (∼20°). 0,1 моля **Iж** нагревают в р-ре 100 *г* 75%-ной H_2SO_4 (160°,5 час.), выливают на лед, подщелачивают конц. NaOH, экстрагируют эфиром и из экстракта выделяют смесь изомеров **IIa**, т. кип. 161—162°/0,02 *мм*; пикрат 196—197°; при нагревании 1 час с 60%-ной H_2SO_4 получают **IIa** с т. кип. 155—157°/0,04 *мм*; пикрат, т. пл. 173—174°; при нагревании с 0,2 *г* $KHSO_4$ (или J_2) и 0,1 *г* гидрохинона (15 мин., 300—310°) получают **IIa**, т. кип. 156—158°/0,01 *мм*; пикрат, т. пл. 183,5—184°; при нагревании в присутствии 0,2 *г*, *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ получают **IIa** с т. кип. 153—155°/ /0,01 *мм*; пикрат, т. пл. 149—151°; аналогично из **Iз** получают **IIe**, т. кип. 135—137°/14 *мм*; пикрат, т. пл. 117—119°; 0,04 моля **IIa** или **IIe** гидрируют в спирт. р-ре (или р-ре CH_3COOH) над Pt (из PtO_2) аналогично **IIa, б, д** и получают соответственно **Ia** и **Ie**; хлоргидрат **Ie**, т. пл. 201—202° (из *изо*-C_3H_7OH). К кипящему р-ру 0,1 моля **Iж** (**Iз, VI** или **VIa**) в 400 *мл* C_4H_9OH или $C_5H_{11}OH$ постепенно прибавляют 30 *г* Na, выливают в воду, извлекают эфиром, экстракт обрабатывают 2 н. р-ром HCl, солянокислый р-р подщелачивают, извлекают эфиром и получают соответственно **Ia** и **Ie**. 20 *г* **Iи** нагревают в 150 *г* 80%-ной H_2SO_4 (5 час., 150—160°), выливают на лед, подщелачивают (NaOH), извлекают эфиром и получают **Ia**. 10 *г* **IIa** нагревают (3 часа, 100—120°) с 15 *г* 98%-ной HCOOH и 11 *г* 37%-ного водн. р-ра CH_2O, разбавляют водой, извлекают эфиром, водн. слой подщелачивают (NaOH), извлекают эфиром и из экстракта получают **VII**, т. кип. 172—173°/0,03 *мм*. Р-р 13,4 *г* фенилацетона и 7,3 *г* *н*-$C_4H_9NH_2$ в 20 *мл* C_6H_6 кипятят в течение 15 мин. при 110°, разбавляют эфиром и получают **V**, т. кип. 128—129°/ 13 *мм*. Дегидратируют 12 *г* 1-метил-2-пиперидилбензгидрола (100 *г* 60%-ной H_2SO_4, 1 час, 160°) и получают **VI**, т. кип. 157—158°/0,02 *мм*, т. пл. 59—61° (из CH_3OH). В. З.

25698. Синтез 2-формилхинуклидина. Р у б ц о в М. В., Я х о н т о в Л. Н., Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 11, 2143—2145

Описан синтез 2-формилхинуклидина (**I**) восстановлением N-метиланилида хинуклидинкарбоновой-2 к-ты (**II**) посредством $LiAlH_4$. **II** получают и зхинуклидинкарбоновой-2 к-ты (**III**) через хлорангидрид (**IV**). Установлено, что окисление хинуклидил-2-карбинола действием SeO_2 или $(CH_3COO)_4Pb$, а также разложение бензолсульфогидразида **III** не приводят к **I**. 4,44 *г* хлоргидрата **III** нагревают (60—65°, 14 час.) с 45 *мл* $SOCl_2$ и упаривают досуха. Хлоргидрат **IV** обрабатывают (—2°, 2 часа) 8,1 *г* N-метиланилина в 20 *мл* эфира, выход **II** 85%, т. кип. 161—162°/0,6 *мм*, т. пл. 95—96°. К 2,7 *г* **II** в 27 *мл* эфира прибавляют (—5°, 15 мин.) 0,21 *г* $LiAlH_4$, перемешивают 8 час. (—5°), добавляют 0,4 *мл* воды и обрабатывают отделенный эфирный р-р 2,5 *мл* 40%-ного р-ра $NaHSO_3$. Бисульфитное производное **I** после промывки спиртом разлагают кипячением с 15 *мл* насыщ. р-ра Na_2CO_3, выделяют **I**, т. кип. 80—82°/0,4 *мм*, n_D^{20} 1,5296; хлоргидрат, т. пл. 228° (разл.), пикрат, т. пл. 218—219° (разл.); фенилгидразон, выход 31%, т. пл. 147—148°; семикарбазон, т. пл. 244° (разл.). Л. Я.

25699. Изучение новых путей синтеза хинуклидин-2-карбоновой кислоты. Р у б ц о в М. В., М и х л и н а Е. Е., Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 12, 2303—2310

Установлено, что 4-(β-окси-γ, γ, γ-трихлорпропил)-пиперидин (**I**) можно превратить с невысоким выходом в хинуклидинкарбоновую-2 к-ту (**II**) через β-(пиперидил-4)-молочную к-ту (**III**), этиловый эфир **III** (**IV**), этиловый эфир β-(пиперидил-4)-α-хлорпропионовой к-ты (**V**) и этиловый эфир хинуклидинкарбоновой-2 к-ты (**VI**). **III** и **IV** легко полимеризуются при стоянии; **IV** деполимеризуется при длительном нагревании со спирт. р-ром HCl. В **I**, **III**, **IV**, β-(N-бензоилпиперидил-4)- молочной к-те (**VII**) и ее этиловом эфире (**VIII**) HO-группа очень трудно замещается на галоид. **I** превращен в 4-(β-бром-γ, γ, γ-трихлорпропил)-пиперидин (**IX**), циклизацией которого получен 2-трихлорметил

хинуклидин (X). При омылении 1-бензоил-4-(β-окси-γ, γ,γ-трихлорпропил)-пиперидина (XI) действием KOH в спирте получена K-соль VII, которая через Ag-соль VII действием C_2H_5J превращена в VIII. При омылении VIII к-тами с последующей этерификацией получен IV. 10 *г* 4-(β-окси-γ, γ, γ-трихлорпропил)-пиридина (XII) в 40 *мл* спирта, 10 *мл* воды и 16 *мл* лед. CH_3COOH обработали 9 *г* Zn-пыли (60°, 20 мин., затем кипячение 3 часа), получили 0,67 *г* 4-(β-окси-γ, γ-дихлорпропил)-пиридина, т. пл. 134—136° (из 25%-ного сп.). Гидрированием 12 *г* XII над Pt (из PtO_2) (в 1%-ном HCl в спирте, 16 час.) получен хлоргидрат I, выход 94,8%, т. пл. 194—196° (разл.); I, т. пл. 159—160° (разл., из спирта); бромгидрат I, т. пл. 188—189° (разл.); N-метильное производное, т. пл. 172,5—173,5° (из сп.), N-бензильное производное, т. пл. 130—131° 2 *г* I, 15 *мл* $POCl_3$ и 1,5 *г* PCl_5 кипятили 2 часа, после подщелачивания извлекли эфиром фосфорный эфир I. 0,5 *г* I нагревали в трубке с 15 *мл* 68%-ной HBr (120°, 3 часа), выход бромгидрата IX 40,6%, т. пл. 166—166,5° (разл., из сп.). 1 *г* бромгидрата IX, 12 *мл* воды, 15 *мл* 15%-ного р-ра Na_2CO_3 и 20 *мл* $CHCl_3$ встряхивали 3 часа и выделили X в виде хлоргидрата, т. пл. 230° (разл ; из сп.-эф.). 5 *г* I омыляли 91 *г* KOH в 95 *мл* спирта (40—45°, 4 часа), нейтрализовали избыток KOH действием CO_2 и выделили III в виде хлоргидрата, выход 61,8%, т. разл. 202—204°. Этерификацией 2,7 *г* хлоргидрата III (4%-ный р-р HCl в спирте, кипячение 3 часа) получили полимер IV, т. пл. 230° (разл.). Деполимеризацию провели нагреванием (30 час.) с 30 *мл* 10%-ного р-ра HCl в спирте; выход IV 27%, т. кип. 147—148°/12 *мм*, n_D^{20} 1,4628. IV при стоянии снова превращается в полимер. 0,92 *г* IV бензоилировали 0,97 *г* C_6H_5 COCl в 9 *мл* пиридина (2 часа); выход VIII 85,7%, т. кип. 175—177°/0,34 *мм*, n_D^{19} 1,518. 4,4 *г* IV перевели в хлоргидрат, обработали 20 *мл* $SOCl_2$ в 20 *мл* $CHCl_3$ (6 час., 62—63°), упарили, выделили его основание, кипятили его 2 часа с 8 *мл* пиридина и получили 1,85 *г* VI, т. кип. 137—147°/12 *мм*. При кипячении VI с 18 *мл* 17%-ной HCl (5 час.) выделили 0,2 *г* хлоргидрата II, т. пл. 286° (разл.). Бензоилирование 6 *г* I действием 5,1 *г* C_6H_5COCl в 60 *мл* пиридина (2 часа, 18—20°) привело к XI, выход 93,8%, т. пл. 177—179° (из сп.). 6,25 *г* XI обработали 8 *г* KOH в 200 *мл* спирта (18—20°, 48 час.), избыток KOH осадили CO_2, K-соль VII растворили в 10 *мл* воды и обработали 3,03 *г* $AgNO_3$ в 14 *мл* воды; выход Ag-соли VII 93,5%. 9 *г* этой соли кипятили 6 час. с 5,1 *г* C_2H_5J и 70 *мл* эфира; выход VIII 87,5%. При омылении 3 *г* VIII действием 30 *мл* 17%-ной HCl (кипячение 4 часа) с последующей этерификацией 25 *мл* 5%-ного р-ра HCl в спирте получили IV, выход 63,7%; омылением 3,45 *г* VIII 25 *мл* 20%-ного р-ра HCl в спирте (кипяч. 30 час.) получен IV с выходом 77,3%. Л. Я.

25700. Синтез β-(хинуклидил-2)-пропионовой кислоты. Рубцов М. В., Яхонтов Л. Н., Никитская Е. С., Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 12, 2311—2313

Описан синтез β-(хинуклидил-2)-пиропионовой к-ты (I) двумя путями: с выходом 60% из 2-формилхинуклидина (II) через хинуклидил-2-метиленмалоновый эфир (III) и β-(хинуклидил-2)-акриловую к-ту (IV), и с выходом 20% из 2-бромметилхинуклидина (V) через хинуклидил-2-метилмалоновый эфир (VI). 0,7 *г* свежеперегнанного II коденсировали с 0,8 *г* малонового эфира (VII) в 3 *мл* безводн. пиридина, содержащего 5 капель пиперидина (4 дня, 15°), р-р упарили, отделили нерастворимый в эфире полимер II, выход III 66%, т. кип. 142—143°/8 *мм*, n_D^{20} 1,4821. 0,3 *г* III кипятили 6 час. с 3 *мл* конц. HCl, выход хлоргидрата IV 90%, т. пл. 197—198°. Гидрированием Na-соли IV (из 0,05 *г* хлоргидрата IV) над скелетным Ni (30 мин., 17—20°, 40—50 *мм* вод. ст.) получили Na-соль I; хлоргидрат I, т. пл. 215—216° (разл.). К C_4H_9ONa (из 0,24 *г* Na) прибавили 1,68 *г* VII и 1 *г* бромгидрата V, кипятили 20 час., получили 0,3 *г* VI, т. кип. 140—150°/35 *мм*. Кипячение 0,3 *г* VI с 3 *мл* конц. HCl (8 час.) привело к хлоргидрату I, выход 20%, т. пл. 215—217° (разл.; из сп.-эф.). 0,25 *г* хлоргидрата I обработали (1 час, 60—65°) 2,5 *мл* $SOCl_2$, упарили, остаток кипятили 2 часа с 2,5 *мл* спирта, после отгонки спирта добавляли 50%-ный р-р K_2CO_3 и экстрагировали эфиром. После обработки эфирного р-ра CH_3J выделен иодметилат этилового эфира I, т. пл 87—89° (из сп.-эф.), выход 37,5% (на хлоргидрат I). Л. Я.

25701. Химия пирроколинов. VIII. Алкилпроизводные. Холланд, Нейлер (The chemistry of the pyrrocolines. Part VIII. Alkyl derivatives. Holland D. O., Nayler J. H. C.), J. Chem. Soc., 1955, June, 1657—1662 (англ.)

Взаимодействием 2-алкилпиридинов с α-галоидкетонами и последующим замыканием образующихся солей пиридиния получен ряд алкилзамещ. пирроколинов (I). Изучены р-ции I с CH_3J и C_2H_5J и найдено, что 2-метилпирроколин (II) с CH_3J при 120° дает иодметилат 1,2,3-триметилпирроколина (III). Последний плоучен также действием CH_3J на 1,2,3-триметилпирроколин (IV) при ~20°. На основании сравнения кривых УФ-спектра поглощения III, иодистого 1-этил-1,2,3-триметил-(V) и 1-этил-2,3,3,-триметилпирроколиния (VI) (получены взаимодействием 1-этил-2,3-диметилпирроколина (VII) с CH_3J, сопровождающимся перемещением двойной связи к образующемуся четвертичному атому N) и иодистого 3-этил-1,2,3-триметилпирроколиния (VIII), авторы полагают, что III представляет собой смесь или молекулярное соединение иодистых 1,1,2,3- и 1,2,3,3,-тетраметилпирроколиния. Смесь изомеров V и VI получена действием C_2H_5J на IV; из этой смеси в чистом виде выделен лишь V. VIII в чистом состоянии получен при р-ции 3-этил-2- метилпирроколина (IX) с CH_3J. Найдено также, что при обработке I CH_3J или C_2H_5J (~20°) в некоторых случаях образуются иодгидраты I. Приведены кривые УФ-спектров спирт. р-ров II, иодгидрата II и иодгидрата II в 0,08 н. спирт. HCl. Иодгидраты I, не содержащих заместителей в положениях 1 или 3, дают с *n*-$(CH_3)_2NC_6H_4CHO$ (X) синие или фиолетовые красители, повидимому, замещ. иодистый 3-(или 1)-*n*-диметиламинобензилиденпирроколиний. 120 *мл* α-пиколина (XI) и 167 *г* бромацетона (XII) в 200 *мл* ацетона кипятят 1 час, получают бромистый 1-ацетонил-2-метилпиридиний (XIII), выход 84%, т. пл. 196° (из сп.). Р-р 23 *г* XIII и 20 *г* $NaHCO_3$ в 500 *мл* воды кипятят и образующийся II отгоняют с паром, выход 95%, т.пл. 59° (после возгонки в вакууме). Кипячением (90 мин.) 6,5 *мл* 2-этилпиридина (XIV) и 7,7 *г* XII в 12 *мл* ацетона получают бромистый 1-ацетонил-2-этилпиридиний (XV), выход 80%; хлороплатинат, т. пл. 210° (разл.). Циклизацию XV проводят аналогично XIII, получают 1,2-диметилпирроколин (XVI), выход 92%, т. пл. 63°; хлороплатинат, т. пл. от 214° (не резко). 2,3-диметилпирроколин получен аналогично из XI и 1-бромэтилметилкетона, выход 61%, т. пл. 37°; хлороплатинат из промежуточно образующегося бромистого 2-метил-1-(1-метил-2-оксопропил)-пиридиния, т. пл. 201° (разл.). Р-р 27,3 *мл* 2,4-лутидина и 33,3 *г* XII в 50 *мл* ацетона кипятят 15 мин. и оставляют на 12 час. Р-ритель отгоняют в вакууме, остаток растворяют в воде и извлекают эфиром, получают водн. р-р бромистого 1-ацетонил-2,4-диметилпиридиния (XVII), хлороплатинат, т. пл.

219—220° (разл.). Водн. р-р **XVII** обрабатывают 600 *мл* р-ра 60 *г* $NaHCO_3$, получают 2,7-диметилпирроколин (**XVIII**), выход 70%, т. пл. 78—79° (после возгонки в вакууме), неустойчив; хлороплатинат, т. разл. 200°. 2,5-диметилпирроколин (**XIX**) получен кипячением (30 мин.) 44 *мл* 2,6-лутидина и 52,5 *г* **XII** в 60 *мл* ацетона, выход 2,72 *г*, т. кип. 116—117°/14 *мм*. **IV**, т. кип. 135—137°/13 *мм* (получение см. РЖХим, 1955, 34492) [промежуточно образующийся бромистый 2-этил-1-(1-метил-2-оксопропил)-пиридиний, т. пл. 182—184° (из сп.-эф)] ; хлороплатинат, т. пл. 179° (разл.). Смесь 8,9 *мл* **XI**, 20,5 *г* 1-бром-2-фенилэтилметилкетона нагревают 8 час. на водяной бане, разбавляют водой, добавляют $NaHCO_3$ до pH 7 и извлекают $CHCl_3$. Из небольшой части водн. р-ра добавлением H_2PtCl_6 получают хлороплатинат 1-(1-бензил-2-оксопропил)-2-метилпиридиния, т. разл. 170°. Остальную часть р-ра кипятят 4 часа с 16 *г* $NaHCO_3$ и извлекают $CHCl_3$. Из экстракта получают 5,06 *г* 3-бензил-2-метилпирроколина, т. пл. 93—94° (после возгонки при 0,05 *мм* и т-ре бани 80—120°); хлороплатинат, т. пл. 178—179° (разл.). Смесь 3,1 *г* **II**, 6 *мл* CH_3J и 10 *мл* CH_3OH нагревают 7 час. при 120°, упаривают в вакууме, обрабатывают остаток ацетоном и получают 4,83 *г* **III**, т. пл. 180—181° (из сп.). Смесь 3,7 *г* **IV** и 15 *мл* CH_3J оставляют на неделю и разбавляют эфиром, эфирный р-р декантируют, осадок промывают эфиром и ацетоном, выход **III** 2,73 *г*. 3,8 *г* **IV** и 10 *мл* C_2H_5J в 10 *мл* спирта нагревают 8 час. при 120°. Из сильно охлажд. р-ра выпадают кристаллы (добавочное кол-во в-ва получают упариванием р-ра в вакууме и обработкой остатка ацетоном). Выход смеси **V** и **VI** 2,4 *г*, т. пл. 179—180° (из ацетона-эф.); дробной кристаллизацией из спирта и затем из изопропанола получают 0,26 *г* **V**, т. пл. 199—200°. Смесь 3 *г* **VII**, 3 *г* CH_3J и 8 *мл* CH_3OH нагревают 7 час. при 110—120°, упаривают в вакууме, осаждают ацетоном, получают 24% **V**. Ацетоновый р-р разбавляют 35 *мл* абс. эфира, получают 48% **VI**, т. пл. 179° (из ацетона-эф.). 5 *г* **IX**, 5 *мл* CH_3J в 12 *мл* CH_3OH нагревают 7 час. при 120°, упаривают в вакууме и получают 2,95 *г* **VIII**, т. пл. 167—168° (из ацетона-эф.). Смесь 2,7 *г* **XIX** в 15 *мл* эфира и 4 *мл* CH_3J оставляют на неделю, выделяется масло, из которого при обработке ацетоном получено 0,65 *г* иодгидрата **XIX**, т. пл. 188° (разл.). Аналогично CH_3J с **XVIII** дает иодгидрат **XVIII**, т. пл. 171—172° (из сп.); **XVI** с CH_3J дает иодгидрат **XVI**, т. пл. 177—179° (из сп.-эф.). Р-р 2,62 *г* **II** и 2,98 *г* **X** в 60 *мл* спирта обрабатывают 2,8 *мл* 55%-ной HJ, через 15 мин. отфильтровывают синий осадок, промывают спиртом, сушат при 100°/4 *мм*, получают иодистый 3-(или 1)-*п*-диметиламинобензилиден-2-метилпироколиний, выход 8,4 *г*, не имеет отчетливой т-ры плавления, растворяется только в CH_3NO_2, но не кристаллизуется из него. **XIV** получен восстановлением 2-ацетилпиридина по Кижнеру, восстановление по Клемменсену приводит к 1,2-пиридилэтанолу (**XX**), т. кип. 207°/747 *мм*; пикрат, т. пл. 85—86° (из этилацетата); кипячением (90 мин.) 3,4 *г* **XX** с 4,1 *г* фталевого ангидрида в 15 *мл* ацетона получено 4,42 *г* кислого фталата, т. пл. 134—136° (из ацетона); 1 *г* **XX** при нагревании с 0,96 *г* C_6H_5NCO в сухом толуоле (30 час.) дает маслообразное производное, которое было переведено в пикрат (2,84 *г*), т. пл. 164—166° (из сп.). Сообщение VII см. РЖХим, 1956, 831. М. Р.

25702. Фурано-(3,2-с)-пиридины. Херц, Токкер (Furano (3.2-c) pyridines. Herz Werner, Tocker Stanley), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 13, 3554—3556 (англ.)

С целью изучения физиологич. свойств синтезированы фурановые аналоги производных изохинолина. Циклизация амидов, полученных из 2-(2-фурил)-этиламина (**I**) в толуоле, в присутствии $POCl_3$ (290 *мл* 0,012 *M* р-ра на 0,005 моля амида) приводит к образованию 3,4-дигидрофурано-(3,2-с)-пиридинов (**IIа — в**), которые могут быть превращены в производные фурано-(3,2-с)-пиридинов (**IIIа — в**) или в производные тетрагидрофурано-(3,2-с)-пиридинов (**IV а — г**)

II, III а $R=C_6H_5$; **б** $R=CH_3$; **в** $R=CH_2C_6H_3(OCH_3)_2$; **IVа** $R'=C_6H_5$, $R''=H$; **б** $R'=CH_3$, $R''=H$; **в** $R'=C_6H_5$, $R''=CH_3$; **г** $R'=CH_3$, $R''=CH_3$

II III IV

Значительно больший выход получен при циклизации N-бензоил-2-(2-фурил)-этиламина (**V**), чем при циклизации N-ацетил-(**VI**) и N-гомовератроил-(**VII**)-2-(2-фурил)-этиламинов. Из-за неустойчивости **IIв** при циклизации **VII** образовался сразу **IIIв**. При восстановлении иодметилатов **IIа** и **IIб** получены **IVв** и **IVг**. Замыкание 2-фурфурилиденаминоацеталя (**VIII**), N-метилен-(**IX**) и N-формил-(**X**)-2-(2-фурил)-этиламинов с целью получения незамещ. фуранопиридинов осуществить не удалось. Не циклизуется также и N-бензоил-1-фурил-2-аминоэтанол (**XI**). Р-р 0,005 моля амида в 300 *мл* толуола кипятят, отгоняют 25 *мл* азеотропной смеси, приливают р-р 3 *мл* $POCl_3$ в 75 *мл* сухого толуола и кипятят 2—3 часа; толуол декантируют, остаток обрабатывают водой, водн. слой экстрагируют эфиром и получают **II**. Таким образом из 2 *г* **V** получают **IIа**, выход 65,5%, т. кип. 119°/1,4 *мм*, т. пл. 61° (из бзл-петр. эф.), а из 1 *г* **VI** получают **IIб**, выход 25%, т. кип. 92°/4 *мм*, n_D^{27} 1,5412; пикрат, т. пл. 173—173,5°. Р-р 50 *г* β-2-нитровинилфурана в 500 *мл* эфира приливают к р-ру 40 *г* $LiAlH_4$ в 1,5 *г* эфира и получают **I**, выход 64%, т. кип. 155°/752 *мм*. Из 10 *г* **I** в 100 *мл* воды с 12,6 *г* C_6H_5COCl (**XII**) и 50 *мл* 20%-ной NaOH получают **V**, выход 83%, т. пл. 77° (из бзл.-лигр.); из 10 *г* **I** в 150 *мл* 20%-ного NaOH с 30 *мл* $(CH_3CO)_2O$ получают **VI**, выход 83%, т. кип. 136°/3 *мм*, а из 4 *г* **I** с 30 *г* этилформиата кипячением получают **X**, выход 56%, т. кип. 138—140°/4 *мм*, n_D^{20} 1,3588. 10 *мл* формалина и 5 *г* **I** кипятят 1 час, экстрагируют C_6H_6 и получают **IX**, выход 36%, т. кип. 138°/4 *мм*, n_D^{20} 1,3443. В-во, полученное взаимодействием 2,5 *г* **I** с гомовератроилхлоридом (из 4 *г* гомовератровой к-ты) в 100 *мл* воды и 40 *мл* 20%-ного NaOH, извлекают C_6H_6; экстракт упаривают до 25 *мл*, разбавляют лигроином и через ~24 часа получают **VII**, выход 52%, т. пл. 84° (из бзл.). Р-р 1,2 *г* **IIа** в 25 *мл* сухого эфира восстанавливают 1 *г* $LiAlH_4$ и получают **IVа**, выход 1,2 *г*, т. пл. 85—86° (из бзл.-петр. эфира). Кипятят (1 час) 25 *мл* сухого ксилола, 0,5 *г* Pd/C и 1 *г* **IIа**, фильтруют, упаривают до 10 *мл*, добавляют лигроин и получают **IIIа**, выход 0,7 *г*, т. пл. 91—92°. Растворяют 0,6 *г* иодметилата **IIа** в 15 *мл* спирта, восстанавливают 1,0 *г* $NaBH_4$ и получают **IVв**, выход 79,5%, т. пл. 84—85° (из лигр.). По аналогии с **IVа** из 0,8 *г* **IIб** получают **IVб**, выход 91%, т. кип. 107°/1 *мм*, n_D^{20} 1,5058; р-р 0,53 *г* **IIб** в 25 *мл* толуола кипятят с 1 *г* 5%-ного Pd/C и получают **IIIб**, выход 0,23 *г*; пикрат, т. пл. 214—215°. Иодметилат, полученный из 1,1 *г* **IIб** в 25 *мл* CH_3OH, восстанавливают 2 *г* $NaBH_4$ и получают **IV г**, выход 33%, т. кип. 82°/32 *мм*. Циклизацию 2 *г* **VII** проводят по аналогии с получением **IIа**, продукт сублимируют (155—160°/1 *мм*), растворяют в 25 *мл* толуола, дегидрируют по аналогии с получением **IIIа**, дистиллируют при 200°/0,5 *мм* и получают **IIIв**, выход 9 *мг*, т. пл. 142°; пикрат, т. пл. 138,5°. Обрабатывают 5,0 *г* 1-фурил-2-нитроэтанола 2,0 *г* активированного угля в 100 *мл* CH_3OH, фильтруют, насыщают NH_3 и перегоняют над Pt (из 0,3 *г* PtO_2) (4 *ат* H_2), получают 1-фурил-2-аминоэтанол (**XIII**), выход 84%, т. кип.

108°/10 *мм*, т. пл. 87° (из CH_3CN); из 5 *г* **XIII** и 6 *г* **XII** по Шоттену — Бауману получают **XI**, выход 90%, т. пл. 124—124,5° (из CH_3CN). Нагревают 8 *г* фурфурола, 10 *г* диэтилацеталя аминоацетальдегида в 25 *мл* C_6H_6, отгоняя воду в виде азеотропной смеси, удаляют р-ритель и получают **VIII**, выход 92%, т. кип. 114°/2 *мм*, n_D^{20} 1,4890. З. М.

25703. О 6-нитро-фенилхинолинкарбоновой-4 кислоте. Ди-Фонцо, Сарачини (Sull'acido 6-nitro-2-fenil-chinolin-4-carbonico. Di Fonzo M., Saracini C.), Farmaco Ed. scient., 1955, **10**, № 8, 528—531 (итал.)

Осуществлена конденсация бензаль-*n*-нитроанилина (**I**) с пировиноградной к-той (**II**) в смеси лед. $CH_3COOH + H_2SO_4$ и получен чистый 6-нитроцинхофен (**III**) с выходом втрое большим, чем описано ранее (McCloskey C. M., J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 5922). Конденсация **I** с **II** в условиях Бодфорса (Bodforss S., Liebigs Ann. Chem., 1927, **455**, 41) или в кипящем спирте привела к α-фенил-N-*n*-нитрофенил-α',β'-дикетопирролидину (**IV**). 0,1 моля *n*-нитроанилина, 0,1 моля бензальдегида, 10 *мл* C_6H_6 и 1 *мл* пиперидина кипятят 3 часа, получают 18,5 *г* **I**. 0,05 моля **I** и 0,05 моля **II** в 400 *мл* спирта оставляют на 24 часа, добавляют 1 *мл* лед. CH_3COOH, нагревают несколько минут, через неделю получают **IV**. Аналогично при кипячении эквимолярных кол-в **I** и **II** в спирте в течение 3 час. образуется **IV**. Смешивают 0,125 моля **I**, 12,5 *мл* лед. CH_3COOH, 0,125 моля **II** и 11 *мл* конц. H_2SO_4, через несколько часов добавляют 150 *мл* $CHCl_3$ и 200 *мл* водн. NH_3 до щел. р-ции. Хлороформный слой смешивают с 50 *мл* $CHCl_3$ и взбалтывают с 300 *мл* воды, содержащей следы NH_3, а затем с 500 *мл* воды, содержащей NH_3 и NH_4Cl. Осадок отфильтровывают, водн. р-р подкисляют и получают 27,6 *г* неочищ. **III**, который дает этиловый эфир с выходом 21%. **III**, $\lambda_{макс}$ 237, 268—270 и 333 *мμ*, имеет т. пл. 234° (испр.). После хранения в течение нескольких месяцев т-ра плавления повышается до 350°; после возгонки или кристаллизации т-ра плавления вновь понижается до первоначальной. Л. Я.

25704. Синтез примахина и некоторых его аналогов. Элдерфилд, Мертел, Митч, Уэмпен, Уэрбл (Synthesis of primaquine and certain of its analogs. Elderfield Robert C., Mertel Holly E., Mitch Richard T., Wempen Iris M., Werble Eleanor), J. Amer. Chem Soc., 1955, **77**, № 18, 4816—4819 (англ.)

Описан синтез замещ. в ядре производных 8-аминохинолина (**I**): противомалярийного препарата примахина

I (6-CH_3O, 5-R', 4-R, 8-$NHCH(CH_3)(CH_2)_nNH_2$-хинолин)

Iа R=R'=H, *n*=3
Iб R=CH_3, R'=H, *n*=3
Iв R=R'=H, *n*=2
Iг R=R'=H, *n*=1
Iд R = CH_3, R'= H, *n*=1
Iе R=H, R'=OCH_3, *n*=3

(**Iа**) и некоторых его аналогов (**Iб—Iе**). Взаимодействием дибромалкана $CH_3CHBr(CH_2)_n CH_2Br$ (**II**) с фталимидом K (**III**) получают бромзамещ. фталимидоалкан CH_3CHBr-$(CH_2)_nCH_2$ X (**IV**), где X—остаток фталимида. Конденсация **IV** с 8-аминохинолинами приводит к N-фталил-**I** (**V**), которые отщеплением фталильного остатка действием NH_2NH_2 (**VI**) превращают в **I**. Смесь 2 молей **II** (*n* = 2), 1,5 моля **III** и 1,5 *л* ацетона кипятят 24 часа, отделяют KBr, отгоняют в вакууме р-ритель и избыток дибромида, получают **IV** (*n* = 2) (**IVа**), выход 67%, т. кип. 165—167°/0,25 *мм*. Применение ацетона в качестве р-рителя здесь существенно важно; в спирте происходит отщепление HBr, сопровождаемое полимеризацией. Аналогично получен **IV** (*n* = 1), выход 93%, т. пл. 61,5—62,5° (из абс. сп.). **IV** (*n* = 0) (**IVб**) синтезирован взаимодействием фталевого ангидрида с аллиламином в лед. CH_3COOH (Vanags G., Acta Univ., Latviensis Kim. Fakultat, 1939 [4], **8**, 405); полученный N-аллилфталимид (выход 90%) присоединением HBr превращен в **IVб** (Johnson, Jones, J. Amer. Chem. Soc., 1911, **45**, 343). Р-р 2 молей 6-метокси-8-аминохинолина (**VII**) и 1 моля **IVа** в 1 *л* спирта кипятят 72 часа, прибавляют эфир, отделяют бромгидрат **VII**, фильтрат обрабатывают р-ром K_2CO_3 и водой, отгоняют эфир, прибавляют к остатку спирт, кипятят с углем и получают **V** (R=R'=H, *n*=3) (**Vа**), выход 40—50%, т. пл. 89—90,5° (из сп.). При применении фосфатного буфера (pH 8) и соотношении **IVа** : **VII** = 1 : 1 моль (79 час. при 75—80°) выход **Vа** 49%. Для р-ции можно брать неперегнанный **IVа**, выделенный непосредственно после удаления р-рителя и дибромида; в этом случае продукт конденсации **IVа** с **VII** обрабатывают водн. HBr и извлекают горячим C_6H_6 бромгидрат **Vа**. Аналогично **Vа** получены также: **V** (R = CH_3, R' = H, *n* = 3), т. пл. 110,5—112° (из сп.), **V** (R = R' = H, *n* = 2), выход 50%, т. пл. 108° (из абс. сп.), и **V** (R = H, R' = CH_3O, *n* = 3); последний не выделен, а непосредственно подвергнут расщеплению. **V** (R = R' = H, *n* = 1) (**Vб**) синтезирован прямым сплавлением **IVб** (0,5 моля) с **VII** (0,6 моля) в атмосфере N_2 в течение 72 час. при т-ре реакционной массы 115—125°; по окончании р-ции добавляют 200 *мл* C_6H_6, кипятят 30 мин., декантируют C_6H_6, остаток еще раз извлекают 200 *мл* C_6H_6; нерастворенным остается бромгидрат **VII**; из бензольной вытяжки получают **Vб**, выход 25—32%, после очистки через фосфат т. пл. 108—109,5° (из абс. сп.) и 135° (из петр. эф. с т. кип. 90—100°) (диморфизм). Таким же способом получен **V** (R = CH_3, R' = H, *n* = 1) (**Vв**); продолжительность р-ции 48 час., выход 15—27%, т. пл. 168—169° (из этилацетата). Описанный выше **Vа** расщепляют кипячением его спирт. р-ра с вычисленным кол-вом **VI** в течение 2 час.; **Iа** извлекают эфиром и осаждают в виде дифосфата добавлением к эфирн. р-ру основания спирт. р-ра вычисленного кол-ва 85%-ной H_3PO_4; соль выпадает в виде масла, которое кристаллизуется при добавлении спирта, выход 80%, т. пл. 197—198° (из 90%-ного сп.); диоксалат, т. пл. 182,5—185° (из 80%-ного сп.). Аналогично получены дифосфаты других **I** (указаны выход в %, т. пл. в °C): **Iб**, 54, 203—205 (из 60%-ного сп.); **Iв**, 80, 183,5—184,5 (из 80%-ного сп.); **Iг**, 94, 184—185 (из 80%-ного сп.); **Iе**, 33, 140—142 (из сп. с 1% H_3PO_4). Расщепление **Vв**, в виду его крайне плохой растворимости в спирте, производят следующим образом: смесь 104 *г* **Vв**, 21 *г* 100%-ного **VI**, 250 *мл* C_6H_6 и 750 *мл* абс. спирта кипятят 31 час, отгоняют за 3,5 часа 500 *мл* р-рителя, удаляют остальную его часть в вакууме, остаток растворяют в эфире, промывают щелочью и обрабатывают обычным образом H_3PO_4, выход дифосфата **Iд** 93%, т. пл. 177,5—178,5° (из 85%-ного сп.). Описаны оптимальные условия получения 5,6-диметокси-8-аминохинолина (**VIII**), необходимого для синтеза **Iе**. К смеси 407 *г* 6-метокси-8-нитрохинолина (**IX**), 152 *г* $CaCO_3$, 8 *г* Fe-опилок, 2 *л* $CHCl_3$ и 400 *мл* воды прибавляют 400 *мл* Br_2, кипятят 6 час. и оставляют при ~20° на 15 час., получают 5-бром-6-метокси-8-нитрохинолин (**X**), выход 62%, т. пл. 204—205° (из бзл.); в бензольном маточном р-ре остается значительное кол-во трудноразделимой смеси **IX** и **X**, которая может быть снова использована для р-ции бромирования. К р-ру CH_3ONa (из 46 *г* Na и 3 *л* безводн. CH_3OH) прибавляют 700 *мл* пиридина и 568 *г* **X**, кипятят 96 час., выливают в 30 *л* воды; получают 5,6-диметокси-8-нитрохинолин (**XI**), выход 62%, т. пл. 128—129° (из CH_3OH). Из маточного р-ра выделяют еще 86 *г* менее чистого в-ва. Изучены также условия получения **XI** из 4,5-динитро-

вератрола (**XII**): сплавляют при размешивании смесь 2 *кг* CH_3COONH_4 и 684 *г* неочищ. **XII** (130—135°, 24 часа) в атмосфере сухого NH_3 при избыточном давл. 12,7 *мм*, горячий плав выливают в 10 *л* смеси воды и льда, осадок по высушивании обрабатывают 5 *л* 8 н. HCl, отфильтровывают не вошедший в р-цию **XII**, кислый фильтрат смешивают с равным объемом льда и нейтрализуют 30%-ным р-ром NaOH, получают 4-амино-5-нитровератрол (**XIII**), выход 35%, т. пл. 167—169° (из сп.). Из акролеина и **XIII** по видоизмененному методу Скраупа (Yale H. L., Bernstein J., J. Amer. Chem. Soc., 1948, **70**, 254) синтезируют **XI**, выход 36—40%. Для восстановления **XI** к охлажд. до 0° смеси 640 *г* $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ и 700 *мл* конц. HCl (*d* 1,19) прибавляют 20 *г* гранулированного Sn и затем охлажд. до 10° р-р 165,5 *г* **XI** в 700 *мл* конц. HCl (*d* 1,19) с такой скоростью, чтобы т-ра не поднималась $>10°$, размешивают еще 1 час при 10° и 3 часа при $\sim 20°$, прибавляют к суспензии 2,5 *л* теплой воды, затем — при размешивании и при т-ре $\leqslant 20°$ ~ 3 *л* 1 н. р-ра NaOH, получают **VIII**, выход 78%, т. пл. 147,5—148° (из гептана). А. Т.

25705. Некоторые метилфенантролины и соответствующие альдегиды Э й ф е р т, Г а м и л ь т о н (Some methylphenanthrolines and corresponding aldehydes. E i f e r t Robert L., H a m i l t o n Cliff S.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 7, 1818—1819 (англ.)

Метод, описанный ранее (Campbell K. N., Schaffner I. J., J. Amer. Chem. Soc., 1945, **67**, 86) для получения 4-метилхинолинов, использован при синтезе метилфенантролинов, которые по р-ции Скраупа образуются с низкими выходами. По этому способу, исходя из метилвинилкетона (**I**), 6-аминохинолина (**II**) или 5-аминохинолина (**III**), в присутствии $FeCl_3$ приготовлены 1-метил-4,7-фенантролин (**IV**) и 4-метил-1,7-фенантролин (**V**). Синтезировать 4-метил-1,10-фенантролин (**VI**) таким путем удалось лишь с малым выходом, так как он образовывал прочный комплекс с $FeCl_3$. **VI** приготовлен по модифицированному методу Скраупа (Yale H. L., Bernstein J., J. Amer. Chem. Soc., 1948, **70**, 254) из 8-аминохинолина (**VII**) и **I** в присутствии As_2O_5. Из 5-аминохинальдина (**VIII**) и глицерина (**IX**) по р-ции Скраупа получен 8-метил-1,7-фенантролин (**X**) в качестве единственного продукта р-ции (ср. Gerdeissen, Ber., 1889, **22**, 244). Окислением SeO_2 из **IV**, **V** и **X** синтезированы соответствующие альдегиды. При аналогичном окислении **VI** происходило осаждение Se, но альдегид изолировать не удалось. К смеси 0,728 моля $FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$, 0,347 моля хлоргидрата **II**, 5 *г* безводн. $ZnCl_2$ и 450 *мл* спирта, нагретой до 60°, по каплям прибавляют 0,382 моля 85%-ного **I** с такой скоростью, чтобы т-ра держалась при 60—65°; кипятят 2 часа, оставляют на 12 час.,

IV, XI; V, X, XII, XIII

IV R=CH_3; **V** R=CH_3, R′=H; **X** R=H, R′=CH_3; **XI** R=CHO; **XII** R=CHO, R′=H; **XIII** R=H, R′=CHO

отгоняют р-ритель, остаток растворяют в воде и подщелачивают 30%-ным р-ром NaOH. Осадок отфильтровывают, экстрагируют (3 × 1 *л*) кипящим C_6H_6, р-ритель отгоняют и получают **IV**; выход 54,2%, т. кип. 194°/1,7 *мм*, т. пл. 105—106° (из бзл.-петр. эф.). К кипящему р-ру 0,0412 моля **IV** в 120 *мл* ксилола за 30 мин. прибавляют 0,0475 моля свежеприготовленной SeO_2, кипятят 20 мин., охлаждают, фильтруют и фильтрат перемешивают 3,5 часа с 60 *мл* насыщ. р-ра $NaHSO_3$. Осадок бисульфитного производного отфильтровывают, растворяют в теплой воде, разлагают содой и получают 4,7-фенантролин-1-альдегид (**XI**); выход 31,5%, т. пл. 151,75 — 152,25° (из бзл.), ИК-спектр: $\lambda_{макс}$ 1680 $см^{-1}$; тиосемикарбазон (очищают кипячением с 50%-ным спиртом), т. пл. 230° (разл.). Аналогично, из **I** и **III** получают **V**, выход 45%, т. кип. 178—181°/3 *мм*, т. пл. 104 — 104,5° (из бзл.-петр. эф.). Окисляют **V** действием SeO_2 и получают 1,7-фенантролин-4-альдегид (**XII**); выход 23,4%, т. пл. 190—191°, ИК-спектр: $\lambda_{макс}$ 1690 $см^{-1}$; тиосемикарбазон (очищают кипячением с 50%-ным спиртом), т. пл. 252° (разл.). К смеси 0,41 моля **VIII**, 1,65 моля сухого **IX** и 0,308 моля As_2O_5 при перемешивании прибавляют 68 *мл* конц. H_2SO_4 с такой скоростью, чтобы т-ра не превышала 130°, нагревают 1 час. при 130°, медленно повышают т-ру до 150°, кипятят 6 час., охлаждают, выливают в 1 *л* воды и подщелачивают 30%-ным р-ром NaOH. Выделившееся масло экстрагируют кипящим C_6H_6, р-ритель отгоняют и получают **X**, выход 25%, т. кип. 172—173°/4*мм*, т. пл. 68—68,5° (из петр. эф.). Окисляют **X**, как описано выше, и получают 1,7-фенантролин-8-альдегид (**XIII**), выход 22,9%, т. пл. 188—189° (из бзл.); тиосемикарбазон (очищают кипячением с 50%-ным спиртом), т. пл. 240° (разл.). Смесь 0,0278 моля **VII**, 0,055 моля As_2O_5 и 40 *мл* 85%-ной H_3PO_4 нагревают при перемешивании до 100° и по каплям прибавляют к ней 0,0416 моля 85%-ного **I** с такой скоростью, чтобы т-ра держалась при 99—101°, нагревают смесь 35 мин. при 100°, охлаждают, подщелачивают конц. NH_4OH, экстрагируют кипящим C_6H_6, р-ритель отгоняют и получают **VI**; выход 26%, т. пл. 144—145° (из бзл.). В. А.

25706. О производных иминодибензила. Ш и н д л е р, Х ё ф л и г е р (Über Derivate des Iminodibenzyls. S c h i n d l e r W., H ä f l i g e r F.), Helv. chim. acta, 1954, **37**, № 2, 472—483 (нем.)

С целью синтеза фармакологич. препаратов из иминодибензила—10,11-дигидро-5-дибензо-[*b*, *f*]-азепина (**I**) получен ряд его N-замещ. (**II**—**V**). **I** рассматривается как структурный аналог фенотиазина ($—CH_2CH_2—$ вместо S)

II R=CH_2R'; **III** $CH_2C(CH_3)_2CH_2NR'_2$; **IV** $CH_2CH(OH)CH_2NR'_2$; **V** C(R′)=O; **XI** CH_2CHCH_2O (цикл)

$CH_2—CH_2$, NR

К р-ру 19,5 *г* **I** в 60 *мл* абс. C_6H_6 при 55° прибавляют (0,5 часа) суспензию 4,2 *г* $NaNH_2$ в толуоле. Через 1 час (78°) охлаждают до 40—45° и медленно добавляют 19 *г* $(CH_3)_2NCH — (CH_3)CH_2Cl$ в 60 *мл* толуола. Кипятят 16 час., охлаждают, разлагают водой, слой C_6H_6 экстрагируют 2н. HCl, экстракт подщелачивают и экстрагируют эфиром **II** [R′ = $CH(CH_3)N(CH_3)_2$], выход 94%, т. кип. 152—153°/0,08 *мм*; хлоргидрат т. пл. 200—201° (из сп.). Аналогично получены другие **II** (указаны: R′, т. кип. в °C/*мм*, т. пл. хлоргидрата в °C): $CH_2N(CH_3)_2$ (**IIб**), 138—140/0,08, 216—217 (из CH_3OH-этилацетата); $CH_2N(C_2H_5)_2$, 150—152/0,15, 192—193 (из CH_3OH-этилацетата); CH_2-(N-пиперидил), 180—181/0,1, 278—279 (из изопропанола (**VI**)); $CH_2CH_2N(CH_3)_2$, 160/0,1, 174—175 (из ацетона); CH_2 —(N-морфолил), 196—198/0,08, 220 — 221 (сп.); $CH(CH_3)N(C_2H_5)_2$, 153—154/0,1, 196—197, (из **VI**); $(CH_2)_5N(C_2H_5)_2$, 190—192/0,2,—; $(CH_2)_5$-(N-морфолил), 206—208/0,05,—; CH_2CH_2 — (N-морфолил), 185—188/0,1, 196—198 (из **VI**); CH_2CH_2 — (N-пиперидил), 184—185/0,2, 214—215 (из **VI**); $CH_2CH_2N(C_2H_5)_2$, 168/0,1, 188—189 (из сп.-эф.); $CH(CH_3)$ — (N-морфолил), 195—197/0,4, 252—253 (из сп.); $CH(CH_3)$ — (N-пиперидил), 182—183/0,2, 241—242 (из сп.); $CH_2CH_2N(C_4H_9)_2$, 184/0,1,—; CH_2 —(N-пирролидил), 180/0,4, 248—250 (из **VI**). При восстановлении **IIa** Zn в HCl (к-те) получен исходный **I**. Р-цией Манниха из 60 *г* хлоргидрата пирролидина,

36 *г* $(CH_3)_2CHCHO$, 17,5 *г* параформа в 15 *мл* абс. спирта (кипячение 3 часа) получен 2,2-диметил-3-пирролидилпропионовый альдегид (т. кип. 81—82°/11 *мм*, выход 70%), гидрирование которого над скелетным Ni (70—80°, 100 *ат*, 2 часа) приводит к 2,2-диметил-3-пирролидилпропанолу (т. кип. 103—104°/11 *мм*, выход 77%). Последний действием HCl-газа в CCl_4 (конго) и затем $SOCl_2$ (кипячение 2 часа) переведен в хлоргидрат 2,2-диметил-3-пирролидилпропилхлорида (**VII**), т. пл. 211—212° (из абс. сп.). Из 10 *г* **I**, 4,2 *г* $NaNH_2$ и 23 *г* **VII** в 180 *мл* абс. C_6H_6 (кипячение 12 час.) получен **IIIa** (NR_2'=N-пирролидил), т. кип. 190—191°/0,1 *мм*, хлоргидрат, т. пл. 188° (из **VI**). Так же получены другие **IIIa** (приведены: NR'_2, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. хлоргидрата в °С): $N(CH_3)_2$, 152—154/0,2, 201—202 (из сп.-эф.); $N(C_2H_5)_2$, 167/0,2, 177—178 (из сп.-эф.); N-пиперидил, 185—187/0,2, 218—220 (из **VI**); N-морфолил, 200—205/0,4, 222—224 (разл., из **VI**). Из 4,8 *г* **I** и 2,6 *г* хлоргидрата 2-хлорметилимидазолина (135—140°, 6 час., в токе N_2 при 100° прибавляют 100 *мл* воды и кипятят, сливают водн. слой и получают хлоргидрат N-[имидазолинил (2')-метил]-I (**VIII**), т. пл. 268—270° разл., из сп.). Смешивают 80 *г* $ClCH_2C(=NH\cdot HCl)OC_2H_5$ с 50 *г* 1,2-диаминоциклогексана (швейц. пат. 270826) в 400 *мл* абс. спирта при т-ре от —5 до—7°, 1 час, добавляют по каплям р-р 18 *г* HCl (газа) в абс. спирте и через 12 час. (~20°) после отделения NH_4Cl, упаривания в вакууме и экстрагирования эфиром получают хлоргидрат-2-хлорметил-4,5-тетраметиленимидазолина (**IX**), выход 50%, т. пл. 266° (разл., из абс. сп.). Из 9,6 *г* **I** и 5,2 *г* **IX** (140—145°, 2 часа в токе N_2) после добавления при 100° 50 *мл* воды и экстрагирования осадка эфиром получен N-[4', 5'-тетраметиленимидазолинил (2')-метил]-I (**X**) в виде хлоргидрата, т. разл. 298—300° (из сп.); основание, т. пл. 192—193° (из сп.). При кипячении (6 час.) 20 *г* **I** с 10 *г* эпихлоргидрина и 4,2 *г* $NaNH_2$, в 120 *мл* абс. C_6H_6 образуется 15 *г* N-(2', 3'-эпоксипропил)-I (**XI**), т. кип. 165°/0,2 *мм*, т. пл. 73—74° (из бзн.). Нагреванием 10 *г* **XI** с 100 *мл* 20 %-ного р-ра CH_3NH_2 в спирте (16 час., в автоклаве, 120°) получен хлоргидрат **IVa** ($NR_2'=NHCH_3$), выход 8,5 *г*, т. пл. 190—191° (из сп.). Кипячение 24 часа 4,2 *г* **XI** с 10 *мл* $(C_2H_5)_2NH$ приводит к хлоргидрату **IVб** ($NR'_2=N(C_2H_5)_2$), выход 4 *г*, т. пл. 188—189° (из сп.). Аналогично получены другие **IV** (приведены: NR'_2, т. пл. хлоргидрата): $N(CH_3)_2$, 212—213 (сп.-эф.); N-пиперидил, 260 (сп.); N-морфолил, 251—252 (сп.); N-пирролидил, 248—250 (разл., из сп.); $N(CH_3)CH_2CH_2N(CH_3)_2$, основание, т. кип. 184 — 185°/0,01 *мм*; $N(C_3H_7\text{-}н)CH_2CH_2N(CH_3)_2$; основание, т. кип. 171—172°/0,002 *мм*. К 9,8 *г* **I** в 50 *мл* абс. C_6H_6 прибавляют по каплям 12 *г* $CH_3CHBrCOBr$ и кипятят 10 час. Получено 16 *г* N-(α-бромпропионил)-I, т. пл. 118—119° (из абс. эф.), который с $(C_2H_5)_2NH$ в C_6H_6 (кипячение 16 час.)) превращен в **Va**($R'=CH(CH_3)N(C_2H_5)_2$), т. пл. 90°. Также из 20 *г* **I** и 18 *г* $BrCH_2CH_2COCl$ (кипячение 4 часа) после разложения р-ром $NaHCO_3$ получают N-(β-бромпропионил)-I, т. пл. 110° (из абс. эф.), который с бензольным р-ром $(CH_3)_2NH$ (16 час., ~20° и 2 часа, кипячение с последующим экстрагированием HCl (к-той), подщелачиванием K_2CO_3 и экстрагированием эфиром) дает **V** ($R'=CH_2CH_2-N(CH_3)_2$) (**Vб**), т. кип. 195—197°/0,2 *мм*, хлоргидрат т. пл. 168—169° (из **VI**). Аналогично **Va** и **Vб** синтезированы другие **V** [приведены: т. пл. основания и хлоргидрата в °С]: $CH_2N(CH_3)$, 71—72, 236—237° (из сп.); $CH_2N(C_2H_5)_2$,—, 228 (из сп.); $CH(CH_3)-N(CH_3)_2$, 110,—; $CH(CH_3)$ — (N-пиперидил) (**Vв**), 112—113,—; $CH(CH_3)$ — (N-морфолил), 146,—; CH_2NHCH_3, 87, 214—215 (из. сп.); $CH_2CH_2N(C_2H_5)_2$, т. кип. 192—194°/1,0 *мм*,—; $N(CH_3)CH_2CH_2N(CH_3)_2$, —, 236—236,5 (из сп.); $CH_2N(C_2H_5)CH_2CH_2N(C_2H_5)_2$, т. кип. 205—207°/0,2 *мм*,—; **V** обладают местноанестезирующим действием, особенно **Va** и **Vв**; **III** — слабые аналгетики. **II**, **III**, **IV**, **VIII** и **X** обладают антигистаминным и спазмолитич. действием. По активности **IIa** почти равен антеграну (на морских свинках), в 18 раз слабее атропина (при отравлении кроликов ацетилхолином), но в 2 раза активнее папаверина (при отравлении $BaCl_2$), DL50 = 32,5 *мг/кг*. А. К.

25707. Реакции Фриделя — Крафтса и Манниха с 3,5-диоксо-1,2-дифенилпиразолидином. Логеман, Лаурия, Цамбони (Die Friedel — Crafts-sche und die Mannich-Reaktion mit 3,5-Dioxo-1,2-diphenyl-pyrazolidin. Logemann Willy, Lauria Franco, Zamboni Valentino), Chem. Ber., 1955, **88**, № 9, 1353—1360 (нем.)

Для биологич. испытаний синтезированы в-ва, сходные с бутазолидином — 4-бутил-3,5-диоксо-1,2-дифенилпиразолидином (**I**), применяемым в терапии как антиревматич. и жаропонижающее средство. Получены 4-замещ. 3,5-диоксо-1,2-дифенилпиразолидины с заместителями в положении 4: $CH_3(CH_2)_2CO$ (**II**); $(CH_3)_2CHCO$ (**III**); CH_3COOCH_2CO (**IV**); CH_3SCH_2CO(**V**); $(CH_3)_2NCH_2$ (**VI**); CH_3NHCH_2 (**VII**); $CH_3(CH_2)_2CH(NH_2)$ (**VIII**); $C_5H_{10}NCH_2$ (**IX**); $NH_2CH_2CH_2$ (**X**) и $HOOCCH(NH_2)-CH_2$ (**XI**). В-ва **II**, **III** и **V** получены из 3,5-диоксо-1,2-дифенилпиразолидина (**XII**) по р-ции Фриделя — Крафтса. На основании сравнения ИК-спектров **XII**, **I** и **II** сделан вывод, что **II** — внутрикомплексное соединение типа β-дикетона. В-ва **VI**, **VII**, **IX** получены из **XII** по Манниху. **X** и **XI** синтезированы из **VI** аналогично превращению грамина (J. Amer. Chem. Soc., 1948, **70**, 3770). **XI** в дозе 200 *γ/мл* не обладал антимикробной активностью. К р-ру 60 *г* **XII** в 400 *мл* $CHCl_3$ прибавили 25,3 *г* $CH_3(CH_2)_2COCl$, затем порциями 50 *г* $AlCl_3$, кипятили 12 час., разложили, извлекли эфиром, осадили лигроином **II**, выход 65—70%, т. пл. 77—78°; Na-соль **II**, т. пл. 123—124° (из воды). Аналогично **II** из **XII**, $(CH_3)_2CHCOCl$ и $AlCl_3$(5 час. кипячения) получили **III**, т. пл. 85° (из циклогексана). Na-соль **III**, т. пл. 116—117°. Аналогично **II** из 26 *г* **XII** и 15 *г* CH_3COCH_2COCl в 150 *мл* $CHCl_3$ с 22 *г* $AlCl_3$ (4 часа, 90°) получили **IV**, т. пл. 173°, выход 70% (из этилацетата), а из 20 *г* **XII**, 8,85 *г* $ClCH_2COCl$ в 150 *мл* CS_2 с 16 *г* $AlCl_3$ (12 час., 85°) получили 3,5-диоксо-1,2-дифенил-4-(ω-хлорацетил)-пиразолидин (**XIII**), выход 50%, т. пл. 149—150° (из сп.). 73,5 *г* **XIII** в 400 *мл* $CHCl_3$ обработали 19,5 *г* CH_3SNa в 150 *мл* абс. спирта, кипятили 1 час. Получили 21 *г* Na-соли **V**, т. пл. 293° (из CH_3OH-эф.). Из маточного р-ра, упаренного досуха, выделили 28 *г* **V**, т. пл. 154° (из сп.). Аналогично из 5 *г* **XIII**, в 75 *мл* $CHCl_3$, 0,35 *г* Na и 2 *мл* *н*-C_4H_9SH в 50 *мл* абс. спирта синтезирован 3,5-диоксо-1,2-дифенил-4-бутилтиоацетил)-пиразолидин, выход 94%, т. пл. 149° (из изопропанола). Восстановление 20 *г* **II** 4 *г* $LiAlH_4$ в абс. эфире привело к **I**, т. пл. 105° (из сп.). 10 *г* **XII** с 3,5 *мл* 35%-ного р-ра CH_3NH_2 и 3,12 *мл* 38%-ного р-ра CH_2O в 300 *мл* спирта кипятили 3 часа. Выделился осадок **VII**, выход 86%, т. пл. 214°. Аналогично из 5 *г* **XII**, 3 *мл* 32%-ного р-ра $(CH_3)_2NH$ и 1,8 *мл* 38%-ного р-ра HCHO в 150 *мл* спирта получили **VI**, выход 90%, т. пл. 208°(из сп.), а из 20 *г* **XII**, 6,3 *мл* 38%-ного р-ра CH_2O и 6,75 *г* пиперидина в 500 *мл* спирта синтезировали **IX**, выход 81%, т. пл. 112—113° (из 50%-ного сп.). 7,75 *г* **II** нагревали (175—185°) с 15 *г* $HCONH_2$, обработали двойным объемом воды, осадок кипятили 30 мин. с 50 *мл* конц. HCl, получили **VIII**, выход 84%, т. пл. 195—196° (из CH_3OH). Обработка 10 *г* **VII** действием 5,25 *г* натрийформальдегидсульфоксилата (в водн. спирте при кипячении 3 часа) привела к 3,5-диоксо-1,2-дифенилпиразолидинметансульфинату Na, т. пл. 250° (из 75%-ного сп.). 50 *г* **VI** и 4,5 *г* HCN кипячением в 1,6 *л* 70%-ного спирта (3 часа) превратили в 3,5-диоксо-1,2-дифенилпиразолидил-4-ацетонитрил

(**XIV**), выход 85%, т. пл. 140° (из сп.). Восстановление 12,8 *г* **XIV** 3,4 *г* $LiAlH_4$ в смеси эфира и тетрагидрофурана привело к **X**, т. пл. 195° (из сп. и этилацетата). 100 *г* **VI** и 65 *г* ацетаминомалонового эфира нагревали при 100° с 2,25 *л* 70%-ного спирта. Получили α-ацетамино-α'-[(3,5-диоксо-1,2-дифенилпиразолидил-(4) - метил]-малоновый эфир (**XV**), выход 90%, т. пл. 133° (из сп.-воды). Кипячение 26 *г* **XV** с 70 *мл* HCl и 80 *мл* спирта (2 часа) привело к хлоргидрату **XI**, выход 50%, т. пл. 290° (из сп. с HCl-к-той). Нагреванием на кипящей водяной бане (2 часа) 10,9 *г* бензиламина с р-ром формальдегид-гидросульфита (из 8,1 *мл* 37%-ного р-ра CH_2O и 10,4 *г* гидросульфита Na) получили Na-метаносульфонат бензиламина, т. разл. 179—180°. Бутиламин аналогичной р-ции не дает. Л. Я.

25708. О взаимодействии органических оснований с солями металлов. III. Взаимодействие антипирина с роданистыми солями кобальта и аммония. Б у р к а т С. Е., Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 3, 610—611

Продолжено исследование р-ции органич. оснований с комплексными роданидами (КР) различных металлов (см. сообщение II, РЖХим, 1954, 18124). Антипирин (I) и пирамидон (II) образуют с КР Co, Zn и других металлов трудно растворимые в воде соли (I-аморфные) как в нейтр., так и в кислой средах: $4C_{11}H_{12}ON_2 + 2HCl + 4NH_4CNS + Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O = (C_{11}H_{12}ON_2)_2 \cdot H_2[Co(CNS)_4] \cdot 2C_{11}H_{12}ON_2 + 2NH_4Cl + 2NH_4NO_3 + 6H_2O$. **I** в отличие от **II** в разб. к-тах образует с NH_4CNS кристаллич. осадок $C_{11}H_{12}ON_2 + NH_4CNS + HCl \rightarrow C_{11}H_{12}ON_2 \cdot HCNS + NH_4Cl$. 3,75 *г* **I** растворяют в 50 *мл* 0,5 н. HCl. К р-ру приливают р-р КР Co (из 1,45 *г* $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 5 *г* NH_4CNS в 20 *мл* воды), получают аморфный голубой осадок, переходящий в синего цвета смолу, выход 75%. К р-ру 3,75 *г* **I** в 40 *мл* 1 н. HCl добавляют 10 *мл* 50%-ного р-ра NH_4CNS, образуется роданистоводородный **I**, выход 90%, порошок (из воды). М. Р.

25709. Влияние монохлорида серы на антипирин и 8-оксихинолин. А й р а н, В а г л е (Action of sulphur monochloride on antipyrine and 8-hydroxy quinoline. A i r a n J. W., W a g l e D. S.), J. Univ. Bombay, 1954, **23**, № 3, 29—30 (англ.)

Монохлорид серы (I) является осерняющим агентом. При действии **I** на антипирин (II) и 8-оксихинолин (III) получаются соответствующие тиопроизводные, которые при нитровании теряют S и дают нитросоединения, идентичные полученным из исходных препаратов. 10 *г* **II** растворяют в 25 *мл* лед. CH_3COOH, прибавляют 3,5 *мл* **I** и оставляют на ~ 12 час. Фильтрат выливают на лед. Выход *бис*-(1-фенил-2.3-диметил-5-пиразолонил-4-дисульфида (**IV**) 10 *г*, т. пл. 253°. К 1 *г* **IV** в 20 *мл* лед. CH_3COOH прибавляют 2 *мл* конц. HNO_3 до появления бурых паров. Смесь нагревают и выливают на лед. Выделяется желтое в-во (т. пл. 276°), не содержащее S. 4,4'-диоксидихинолинсульфид (**V**) получают растворением 1 *г* **III** в 25 *мл* эфира, содержащего 0,25 *мл* **I**. Тотчас выпадает в-во, которое отмывают в аппарате Сокслета горячим $CHCl_3$, выход **V** 0,75 *мг*, т. пл. 208°. Продукт нитрования — 5,7-динитро-8-оксихинолин, т. пл. 276°. С. Б.

25710. Производные индазола. Синтезы различных амино- и оксииндазолов и производных сульфоновых кислот. Д е й в и с (Indazole derivatives: The synthesis of various amino- and hydroxy-indazoles and deived sulphonic acids. D a v i e s R o b e r t R.), J. Chem. Soc., 1955, July, 2412—2423 (англ.)

Из соответствующих нитро-*о*-толуидинов (Синтезы органич. препаратов. М., Изд-во ин. лит., 1952, сб. 3, 357) путем их диазотирования и последующей циклизации получены: 4-нитроиндазол, выход 79%, т. пл. 202°, 5-нитроиндазол (**I**), 72%, т. пл. 180°, 6-нитроиндазол (**II**), 88,5%, т. пл. 209°, 7-нитроиндазол (**III**), 71%, т. пл. 180°, 5-метил-6-нитроиндазол (**IV**), 53%, т. пл. 173°, 4-хлор-6-нитроиндазол (**V**), 81%, т. пл. 190° (из воды), 5-хлор-6-нитроиндазол (**VI**), 34%, т. пл. 172° (из воды), 6-метокси-5-нитроиндазол (**VII**), 35%, т. пл. 191°, 6-хлор-5-нитроиндазол (**VIII**), 63,3%, т. пл. 213°, 6-метил-4-нитроиндазол, 73,5%, т. пл. 204°, и 3-метил-6-нитроиндазол, 73,5%, т. пл. 182°, которые кристаллизованы из 10%-ной CH_3COOH или спирта. При диазотировании 3-нитро-2, 6-ксилидина получена смесь изомеров с выходом 76%, представляющая собой 7-метил-6-нитроиндазол, выход 64%, т. пл. 222°, нерастворимый в спирте, и 7-метил-4-нитроиндазол, 36%, т. пл. 179°, растворимый в спирте. Строение изомеров доказано р-цией сочетания и производными с 2,3-оксинафтоиламидом. Метилированием **II** $(CH_3)_2SO_4$ получены 1-метил-6-нитроиндазол (**IX**), т. пл. 122°, и 2-метил-6-нитроиндазол (**X**), т. пл. 158°. **III** с $(CH_3)_2SO_4$ образует с выходом 82% смесь 7-нитро-1-метилиндазола (53%), т. пл. 98°, и 7-нитро-2-метилиндазола (47%), т. пл. 143°. Строение изомеров доказано превращением их в амины и оксииндазолы, а также УФ-спектром последних (приведены кривые). Бензоилированием **II** в разб. щел. р-ре при 50° получен менее растворимый 1-бензоил-6-нитроиндазол, выход 42%, т. пл. 161° (из CH_3OH) и 2-бензоил-6-нитроиндазол (20%), т. пл. 165° (из CH_3OH). Из **IV** получены 1-бензоил-5-метил-6-нитроиндазол, выход 37,5%, т. пл. 163° (из *н*-C_4H_9OH) и 2-бензоил-5-метил-6-нитроиндазол, 36%, т. пл. 162° (из *н*-C_4H_9OH). Бензоилированием **I** получены 1-бензоил-5-нитроиндазол, выход 50,5%, т. пл. 190° (из CH_3OH), и 2-бензоил-5-нитроиндазол. **VIII** при аналогичной р-ции приводит к 1-бензоил-6-хлор-5-нитроиндазолу, выход 24%, т. пл. 203° (из *н*-C_4H_9OH), и 2-бензоил-6-хлор-5-нитроиндазолу, 46,5%, т. пл. 192° (из *н*-C_4H_9OH). Бензоилированием **VII** получены 1-бензоил-6-метокси-5-нитроиндазол, выход 20%, т. пл. 192° (из CH_3OH), и 2-бензоил-6-метокси-5-нитроиндазол, 40%, т. пл. 186° (из CH_3OH). Хлорированием **II** (в суспензию 0,1 моля **II** в 100 *мл* воды при 95° пропускают 3 часа хлор) получен 3-хлор-6-нитроиндазол (**XI**), выход 98%, т. пл. 154° (из сп.). Строение его доказано неидентичностью с **V** и **VI**, а также получением диазосоединений и превращением 3-окси-6-нитроиндазола (**XII**) в **XI**. 113 *г* нитроантраниловой к-ты в 1,7 *л* воды и 60 *мл* 32%-ного р-ра NaOH диазотируют 120 *мл* 40%-ного $NaNO_2$. Полученный р-р прибавляют (5°, 20 мин.) к 214 *мл* 36%-ной HCl, а затем при 0—5° приливают к смеси 32%-ного р-ра NaOH (260 *мл*) и 427 *мл* 40%-ного р-ра $NaHSO_3$, перемешивают 1 час, после чего прибавляют 820 *мл* 36%-ной HCl (60°, 15 мин.). Высаливанием выделен с выходом 60% хлоргидрат гидразина, из которого и $C_6H_5NO_2$ получен **XII**, т. пл. 243° (из воды). При действии избытка кипящего $POCl_3$ на **XII** получен **XI**, т. пл. 154°. 2-*n*-метоксифенил-6-нитроиндазол, т. пл. 150° (из сп.) получен по р-ции (Chardonneus, Buch. Helv. chim. acta, 1943, **65**, 874) с небольшим изменением, а именно: 2-метилазобензол был окислен H_2O_2 с выходом 75% в присутствии $FeSO_4$. Все нитропроизводные индазолов превращены в соответствующие аминосоединения одним из следующих методов: восстановлением Fe в водн. р-ре (метод А), восстановлением Fe в спирте (Б), гидрогенизацией над скелетным Ni (В), Zn в спирте (Г) или водн. р-ром Na_2S (Д). Таким путем получены следующие индазолы (перечисляются заместители, метод, выход в %, т. пл. в °С и т. пл. 3-окси-2-нафтоилпроизводного в °С): 4-амино, В, 92,5 150, 296; 5-амино (**XIII**), В, 82, 183, 245; 6-амино **XIV**). А, 86, 209, 274; 7-амино, В, 86, 162, 218; 6-амино-5-метил, Б, 715, 165, 258; 5-хлор-6-амино, В, 88, 194, 248, 4-хлор-6-амино-, В, 88, 198, 294; 6-хлор-5-амино, А, 88, 178, 252; 5-амино-6-метокси, Б, 90, 165, 263; 6-амино-7-метил, В, 84, 182, 299; 4-амино-7-метил,

В, 87, 5, 124, 279; 4-амино-6-метил, В,79, 126, 279; 6-амино-3-метил, В, 91, 205, 284; 6-амино-2-метил, Б, 81, 165, 212; 6-амино-1-метил, В, 75, 130, 180; 7-амино-1-метил, Б, 72, 135, —; 7-амино-2-метил, Б, 90, 73,—; 1-бензоил-6-амино, В, 80, 194, 257; 2-бензоил-6-амино, В, 70, 179, 266; 2-бензоил-6-амино-5-метил, В, 74, 185, 249; 1-бензоил-5-амино, Г, 90, 178, 249; 2-бензоил-5-амино, Г, 60, 170, 276; 3-хлор-6-амино, В, 76, 184, 269; 2-*п*-метоксифенил-6-амино, Д, 32, 174, 211; 3-окси-6-амино, В, 80,5, 285, —. Нафтоилпроизводные выделены в р-цию сочетания с диазотированным *о*-хлоранилином. Путем гидролиза с H_2SO_4 аминоиндазолы были превращены в соответствующие оксииндазолы. 66,5 *г* **XIV**, 50 *г* 96%-ного H_2SO_4 и 500 *мл* воды нагревают в эмалированном автоклаве до 170° в течение часа и затем при 170—175° 10 час. при давлении 14—16 *ат*. Р-р фильтруют, нейтрализуют, охлаждают до 30°, получают 6-оксииндазол (**XV**), выход 95,5%, т. пл. 217° (полугидрат из воды). Таким же путем синтезированы следующие замещ. индазолы (указаны заместитель, выход в %, т. пл. в °С): 4-окси, 75, 163; 7-окси-1-метил, 79, 163 (из воды); 7-окси-2-метил, 71, 179 (из воды); 4-окси-6-метил, 64,2, 176; 4-окси-7-метил, 68, 179; 6-окси-3-метил, 57,5, 221; 6-окси-7-метил (**XVI**), 62, 164. 5-оксииндазол (**XVII**), выход 93%, т. пл. 186° (из воды) был получен при нагревании 66,5 *г* **XIII** с 50 *г* 100%-ной H_2SO_4 и 500 *мл* воды при 175 — 180° в автоклаве при 10,5 *ат*. Подобным образом получен 7-оксииндазол, выход 64%, т. пл. 174° (из воды). Все оксииндазолы, за исключением **XVI**, дают нитрозопроизводные и интенсивно окрашенные р-ры с $FeCl_3$. Упариванием щел. р-ра **XV** в вакууме, карбонизацией (210—212°,12 час., 21 *ат*, CO_2) и подкислением получены 6-оксииндазолкарбоновая-5 к-та, т. пл. 202° (разл.; из *н*-C_4H_9OH), и 5-оксииндазолкарбоновая-6 к-та (15 час., 29 *ат*), т. пл. 205° (из *н*-C_4H_9OH). Нитрованием **II** получен 5,6-динитроиндазол (**XVIII**). К 250 *г* р-ра **II** в 2,5 *л* 96%-ной H_2SO_4 прибавляют (8—10°, 1 час) смесь 500 *мл* 96%-ной H_2SO_4 и 500 *мл* 96%-ной HNO_3. После перемешивания 3 час. р-р выливают в лед, выход **XVIII** 91%, т. пл. 225° (из 10%-ной CH_3COOH). Восстановлением **XVIII** $SnCl_2$ в конц. HCl синтезирован 5,6-диаминоиндазол, выход 85%, т. пл. 286° (из воды), при нагревании последнего с 20%-ной H_2SO_4 в автоклаве при (145—150°, 5 час.) получен сульфат 5,6-диоксииндазола; основание, т. пл. 234° (из воды). Нитрованием **IX** получен 1-метил-5,6-динитроиндазол, т. пл. 171° (из 10%-ной CH_3COOH), восстановлением последнего получен 1-метил-5,6-диаминоиндазол, т. пл. 263° (из воды). При нитровании **X** выделен 2-метил-5,6-динитроиндазол, т. пл. 213°, а восстановлением его 2-метил-5,6-диаминоиндазол, т. пл. 226°; фенантрахинонпроизводное, т. пл. 291°. Из **I** было получено динитропроизводное с т. пл. 222,5°, при каталитич. восстановлении которого (скелетным Ni) получено в-во, не дающее продуктов конденсации подобно *о*-диамину. При попытке гидролизовать его в дигидроксииндазол происходит р-ция дезаминирования и выделение **XVII**. Автор предполагает, что продуктом нитрования **I** является 5,7-динитроиндазол. Проведена р-ция сульфирования **II** и восстановления полученного в-ва. 49 *г* **II** прибавляют при 50° к 200 *г* 20%-ного олеума, смесь нагревают 30 мин. до 120°, перемешивают 5 час. и выливают в лед, затем обрабатывают CaO при 95° и затем 16 *г* Na_2CO_3 и фильтрат упаривают. Р-р продукта в воде обрабатывают Fe-опилками, $FeSO_4$ при 90—95° и выделяют 6-аминоиндазол-5-сульфокислоту (**XIX**), при гидролизе которой образуется 6-оксииндазол-5-сульфокислота (**XX**). Аналогично проведено сульфирование **I** с последующим восстановлением и гидролиз продукта сульфирования, получена 5-оксииндазол-7-сульфокислота (**XXI**). Нагревание сульфата **XIV** с 100%-ной H_2SO_4 в *о*-дихлорбензоле при 160° в вакууме дает также **XIX**, гидролизом которой с 10%-ной H_2SO_4 при 180° получен **XV**. Десульфирования можно избежать, если проводить гидролиз водой при 155—160° в стеклянном автоклаве, в этом случае получается, вероятно, **XX**. Аналогично из **XIII** получена 5-аминоиндазол-6-сульфоновая к-та, а гидролизом ее — **XVII**. Сульфирование **XIV** 20%-ным олеумом приводит к 6-аминоиндазол-4-сульфокислоте, нагреванием которой с 18%-ной H_2SO_4 в автоклаве (175—180°) получена 6-гидроксииндазол-4-сульфокислота; S-*п*-хлорбензилтиурониевая соль (ТС), т. пл. 212—213°. Аналогичные результаты получены с **XIII**. Сульфированием **XIII** получена 5-аминоиндазол-7-сульфокислота, а гидролизом ее — **XXI**, ТС, т. пл. 205°. Автор доказывает строение продуктов, полученных сульфированием и последующим гидролизом из **XIII** и **XIV** тем, что к-ты, полученные как после сульфирования, так и после гидролиза вступают в р-цию сочетания и дают растворимые азокрасители, что было бы невозможно в случае получения 6-оксииндазол-7-сульфокислоты (**XXII**) и 5-оксииндазол-4-сульфокислоты (**XXIII**). При 100° со 100%-ной H_2SO_4 **XV** дает сульфокислоту, которая не вступает в р-цию сочетания и рассматривается автором как **XXII**. Аналогично из **XVII** получена **XXIII**. Взаимодействием **XV** с NH_3 в присутствии $NaHSO_3$ в автоклаве (150—160°, 6 час.) получена 6-аминоиндазол-7-сульфокислота, выход 45%. Аналогично из **XXIII** получена 5-аминоиндазол-4-сульфокислота, выход 40,5%. Нитрозирование **XV** с последующей р-цией сульфирования приводит к 7-амино-6-оксииндазол-4-сульфокислоте. Из **XVII** подобной р-цией получена 4-амино-5-оксииндазол-7-сульфокислота, выход 47%. Нитрозирование 4-метил-5-нитрометаниловой к-ты с последующим восстановлением приводит к 4-аминоиндазол-6-сульфокислоте, выход 73,5%, последняя при нагревании в автоклаве с 4%-ной H_2SO_4 (180°, 10 час.) образует 4-оксииндазол-6-сульфокислоту.
Н. С.

25711. Реакция-α-ацилянтарных эфиров с гидразином. Мак-Миллан, Кинг (The reaction of α-acylsuccinic esters with hydrazine. McMillan Freeman H., King John A.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 12, 3376—3378 (англ.)

Исследовалась природа продуктов, образующихся при проведенных ранее другими авторами р-циях гидразина с α-ацилянтарными эфирами: диэтилформилсукцинатом (**Iа**), диэтилацетилсукцинатом (**Iб**), триэтилоксалилсукцинатом (**Iв**). В каждом случае были изолированы два изомерных соединения: более высоко плавящееся, менее растворимое — пиразолон, и более низкоплавкое, более растворимое — дигидропиридазон. Р-р 0,1 моля $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ в 100 *мл* воды прибавляют в р-р 0,1 моля **Iа** в 100 *мл* спирта, нагревают до 45° и охлаждают, получают 4-карбэтоксиметилпиразолон-5 (**IIа**), выход 47%, т. пл. 167—168,5°. Фильтрат упаривают в вакууме, из остатка C_6H_6 экстрагируют 4-карбэтокси-4,5-дигидропиридазон-6 (**IIIа**), выход 9%, т. кип. 125—130°/0,4 *мм*. Таким же образом из 0,3 моля $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ в 100 *мл* воды с 0,35 моля **Iб** в 200 *мл* спирта получают 3-метил-4-карбэтоксиметилпиразолон-5 (**IIб**), выход 52,5%, т. пл. 166—167° (из сп.). Из фильтрата упариванием получают 3-метил-4-карбэтокси-4,5-дигидропиридазон-6 (**IIIб**), выход 4 *г*, т. пл. 91,5—92,5° (из бзл.-гептана). При взаимодействии 0,2 моля $N_2H_4 \cdot H_2O$ в 100 *мл* спирта с 0,2 моля **Iв** в 100 *мл* спирта получают 3-карбэтокси-4-карбэтоксиметилпиразолон-5 (**IIв**), выход 11%, т. пл. 156—159° (из этилацетата). Из маточного р-ра выделяют 3,4-дикарбэтокси-4,5-дигидропиридазон-6 (**IIIв**), выход 10%, т. кип. 175—180°/0,4 *мм*, т. пл. 98—100,5° (из этилацетата). **IIIа**—в при нагревании с Br_2 в лед. CH_3COOH подвергают дегидрированию в соответствии с известной р-цией дигидро-

пиридазонов и получают соответственно: 4-карбэтоксипиридазон-6 (IVa), выход 65%, т. пл. 126,5—127,5° (из воды), 3-метил-4-карбэтоксипиридазон-6 (IVб), т. пл. 114,5—116°, и 3,4-дикарбэтоксипиридазон-6 (IVв), т. пл. 85,5—87,5°. Эти эфиры: **IVa**, **IVб** и **IVв** подвергались гидролизу с 20%-ной HCl (кипячение 1 час) в соответствующие пиридазоновые к-ты: 4-карбоксипиридазон-6 (Va), выход ~50%, т. пл. 303° (разл.; из воды), 3-метил-4-карбоксипиридазон-6 (Vб), т. пл. 247° (разл.), и 3,4-дикарбоксипиридазон-6, т. пл. 291° (разл.). При декарбоксилировании к-т нагреванием с порошком Cu получают из **Va** и **Vв** пиридазон-6, а из **Vб** — 3-метилпиридазон-6. В противоречие ранее опубликованным данным (De, Dutt, J. Indian Chem. Soc., 1930, **7**, 473) при р-ции **Iб** с семикарбазидом получается только семикарбазон **Iб**, выход 59%, т. пл. 115—116° (из воды). Приведены данные УФ-спектров **IIa** — в, **IIIб**, в, **IV a** — в, **Va**, **б**. В. А.

25712. О 5-оксиметил-5-алкилбарбитуровых кислотах и некоторых продуктах их замещения. Бёме, Тельц (Über 5-Oxymethyl-5-alkyl-barbitursäuren und einige ihrer Umsetzungsprodukte. Böhme Horst, Teltz Heinz-Peter), Arch. Pharmazie, 1955, **208/60**, № 8-9, 349—352 (нем.)

Синтезированы 5-оксиметил-5-этил-(I) и 5-оксиметил-5-метилбарбитуровая к-ты (II) по аналогии с получением 5-оксиметил-5-изопропилбарбитуровой к-ты (III) из 5-изопропилбарбитуровой к-ты (IV) и CH_2O в присутствии конц. HCl (швейц. пат. 163698). Повышенная растворимость в воде, а также увеличение растворимости за счет избытка CH_2O затрудняет выделение **I** и **II**. Оптимальные условия их синтеза — 2 моля CH_2O, 60—70°. Действием $SOCl_2$ в диоксане **I**—**III** превращают в 5-хлорметил-5-алкилбарбитуровые к-ты, небезинтересные в фармакологич. отношении (хорошо растворимы в органич. р-рителях и, возможно, в липоидах). Из **I** и **II** получены ацетильные и бензоильные производные. Растворяют при 60° 15,6 *г* 5-этилбарбитуровой к-ты в 25*г* воды + 25 *г* 30%-ного CH_2O с 5 каплями конц. HCl, фильтруют и охлаждают во льду (2 часа); выход **I** 80 %, т. разл. 150—170° (из воды при 70—80°, сушат в вакууме при 110°, при ~20° не получают удовлетворительного анализа). Аналогично получают **II** из 14,2 *г* 5-метилбарбитуровой к-ты и 20 *мл* 30%-ного CH_2O в 25 *мл* воды с выходом 70%, т. разл. 165—180° (из воды), а также **III** (из 34,0 *г* **IV** с 19,0 *г* 35%-ного CH_2O в 100 *мл* кипящей воды с несколькими каплями конц. HCl), выход 87%, т. пл. 195—199° (из воды). Слабо кипятят 45 мин. 3,7 *г* **I** с 20 *мл* CH_3COCl до растворения **I**, отсасывают при 4° под вакуумом избыток CH_3COCl. Выход 5-ацетильного производного **I** 83%, т. пл. 126—127° (из воды). Так же получают 5-ацетильное производное **II** из 3,8 *г* **II** с 35 *мл* CH_3COCl в 15 *мл* диоксана (нагревание 4 часа) с выходом 95%, т. пл. 171° (из воды). Из 3,7 *г* **I** в 20 *мл* пиридина и 2,9 *г* C_6H_5COCl, (2 часа, 50°), упаривают под вакуумом (до 80°) и выделяют 5-бензоильное производное **I**, выход 54%, т. пл. 137—138° (из 30%-ного сп.). 5-бензоильное производное **II** получают аналогично с выходом 58%, т. пл. 166—167° (из 30%-ного сп.) К 5,0 *г* $SOCl_2$ в 60 *мл* диоксана (т-ра 5°) прибавляют по каплям р-р 3,7 *г* **I** в 1,6 *г* пиридина + 50 *мл* диоксана при т-ре <10°, размешивают 1 час и оставляют на ~12 час. Фильтруют, отгоняют р-ритель, остаток нагревают при 115° под вакуумом для разложения хлорсульфита **I** (до полного высушивания) и растирают с водой. Выход 5-хлорметил-5-этилбарбитуровой к-ты 73%, т. пл. 256—257° (из воды). Аналогично переводят с тем же кол-вом реагентов в 5-CH_2Cl-соединения 3,4 *г* **II** с выходом 73%, т. пл. 240—245° (разл., из воды), и 4,0 *г* **III** с выходом 57%, т. разл. 215—220° (из воды). **I** и **II** устойчивы до 140°, выше 150° разлагаются с отщеплением CH_2O; почти количественно отщепляют CH_2O при нагревании с к-тами. Эквивалентные точки **I**—**III** лежат при pH 9—10,5, для титрования их рекомендуют тимолфталеин. А. Т.

25713. Синтез 3-замещенных 2,8-диметилхиназолонов-4. Мевада, Пател, Шах (Synthesis of 2,8-dimethyl-3-substituted-quinazol-4-ones. Mewada G. S., Patel S. R., Shah N. M.), J. Indian Chem. Soc., 1955, **32**, N 3, 199—200 (англ.)

В поисках физиологически активных в-в синтезированы некоторые 2,8-диметил-3-арилхиназолоны-4 (I) взаимодействием 3-метил-N-ацетилантраниловой к-ты (II) с ароматич. аминами в присутствии PCl_3. Р-р 0,5 *мл* PCl_3 в 5 *мл* сухого толуола (III) прибавляют по каплям (5 мин.) к смеси 1 моля амина и 1 моля **II** в 30 *мл* **III**. Суспензию перемешивают 2 часа при 130—135°. Пасту отделяют, охлаждают и обрабатывают 100 *мл* 10%-ного Na_2CO_3, смесь перегоняют с паром. Остаток после удаления **III** кристаллизуют из 80%-ного спирта, выход **I** 70—80%, и затем из петр. эфира. Получены следующие **I** (приведены арил, т-ра пл. в °С): C_6H_5, 148 (хлоргидрат, т. пл. 212°); 4-$CH_3OC_6H_4$, 135 (хлоргидрат, т. пл. 22°); 2-$CH_3C_6H_4$, 140; 4-$CH_3C_6H_4$, 140; 2-ClC_6H_4, 150; 4-ClC_6H_4, 151; 2-$NO_2C_6H_4$, 195; 4-$NO_2C_6H_4$, 197. Е. Ц.

25714. Синтезы 1,4,6-триазаинденов (5-пирроло [3, 2-*d*] пиримидинов. Танака, Сугава, Накамори, Санно, Андо (Syntheses of 1,4,6-triazaindenes (5-pyrrolo [3,2-d] pyrimidines). Tanaka Kuniyoshi, Sugawa Toshio, Nakamori, Ritsuo, Sanno Yasushi, Ando Yasuo), 薬学雑誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1955, **75**, № 6, 770—771 (англ.)

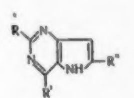
Ввиду интересных хим. и биологич. свойств гетеробициклич. соединений с конденсированными ядрами пиррола и пиримидина синтезировано несколько 1,4,6-триазаинденов (5-пирроло [3,2-*d*] пиримидинов). Нагреванием 2,6—диметил-4-окси-5-ацетамидопиримидина (Ia) с C_2H_5ONa при ~300° (N_2) получен 2,5-диметил-7-окси-1,4,6-триазаинден (IIa), т. пл. 336—337° (разл.), а из 4-окси-5-ацетамидо-6-метилпиримидина (Iб) — 2-метил-7-окси-1,4,6-триазаинден (IIб), т. пл. 360°.

IIa R=R″=CH_3, R′=OH

IIб R=H, R′=OH, R″=CH_3

IIIa R=R′=C_2H_5O, R″=$COOC_2H_5$

IIIб R=C_2H_5O, R′=NH_2, R″=$COOC_2H_5$



Получить этим методом II (R″ = CH_3) с R и R′ = CH_3, OH ;H, OH; CH_3S, OH; NH_2, CH_3; OH, OH и NH_2, OH не удалось. Полученные конденсацией 2,4-диэтокси- и 2-этокси-4-амино-5-нитро-6-метилпиримидинов с $(COOC_2H_5)_2$ 6-этоксалильные производные циклизуются при восстановлении в соответственно 2-карбэтокси-5,7-диэтокси-1,4, 6-триазаинден (IIIa), т. пл. 142°, и 2-карбэтокси-5-этокси-7-амино-1,4,6-триазаинден (IIIб), т. пл. 232°. См. также РЖХим, 1955, 55/38. А. Т.

25715. Получение 3-окси-4-птеридинона. Райт, Смит (The preparation of 3-hydroxy-4-pteridinone. Wright W. B., Jr., Smith J. M., Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 14, 3927—3928 (англ.)

Для антибактериальных испытаний 3-окси-4-птеридинон (I) получен при р-ции 3-аминопиразингидроксамовой к-ты (II) с $HC(OC_2H_5)_3$ в $(CH_3CO)_2O$.15, 3 *г* метилового эфира 3-аминопиразинкарбоновой к-ты, 10,4 *г* $NH_2OH \cdot HCl$ и 250 *мл* 1 н. NaOH нагревали (2 часа, 35—50°), охладили до 30° и обработали 20 *мл* 5 н. HCl. Выход **II** 92%, т. разл. 196° (из воды). 11 *г* **II** кипятили 2 часа со 100 *мл* $HC(OC_2H_5)_3$ и 100 *мл*

$(CH_3CO)_2O$, р-р упарили в вакууме, остаток **III** нагревали 3 мин. (70—75°) с 120 *мл* 1 н. NaOH, охладили (0°) и подкислили до pH 2,5. Выход **I** 67%, т. разл. 290° (из воды). Из **III** перекристаллизацией из спирта выделен ацетат **I**, т. пл. 172—173° (из абс. сп.). pH взвеси **I** в воде равен 3. Определен УФ-спектр **I**. Л. Я.

25716. Изоксазолоны. Часть VI. Гидрирование 5-аминоизоксазолов. Новый синтез пиримидинов. Шоу, Суговдз (iso-Oxazolones. Part VI. The hydrogenation of 5-aminoisooxazoles. A new synthesis of pyrimidines. Shaw G., Sugowdz G.), J. Chem. Soc., 1954, Febr., 665—668 (англ.)

5-амино-3-фенилизоксазол (**I**) при каталитич. гидрировании присоединяет 1 молекулу H_2, превращаясь в амид β-аминокоричной к-ты (**II**), повидимому, через промежуточную стадию 5-амино-3-фенилизоксазолина. Конденсация **II** с фенилгидразином (**III**) и гидразином (**IV**) приводит к 1,3-дифенилпиразолону-5 (**V**) или 3-фенилпиразолону-5 (**VI**). При гидрировании 5-ациламино-3-фенилизоксазолов также присоединяется 1 моль H_2 и образуется смесь соответствующего ацил амида β-аминокоричной к-ты и 2,4-дизамещ. 6-оксипиримидина. При нагревании этой смеси с водой или при обработке ее слабой щелочью ациламид нацело превращается в оксипиримидин. 2 *г* **I** [т. пл. 112°, получен из бензоилацетонитрила и NH_2OH по методу, описанному ранее (Obreigia, Liebigs Ann. Chem., 1891, **266**, 329), но в более конц. р-рах, выход 80—90%] в 30 *мл* спирта гидрируют над скелетным Ni 3 часа; выход **II** 1,8 *г*, т. пл. 164° (из сп.). Гидролиз **II** 1 н. HCl дает бензоилацетамид, т. пл. 112—113° (из воды). 0,5 *г* **II**, 10 *мл* спирта из 0,34 *г* **III** кипятят 2 часа; р-ритель отгоняют в вакууме; получают **V**, выход 0,5 *г*, т. пл. 136—137° (из сп.). Из **II** и **IV** получают **VI**, т. пл. 236° (из сп.). 1 *г* **II** обрабатывают 4 *мл* $(CH_3CO)_2O$ (100°, 15 мин.), добавляют воду; выход амида β-ацетаминокоричной к-ты (**VII**) 0,8 *г*, т. пл. 238—240°. **VII** расплавляют, получают 6-окси-2-метил-4-фенилпиримидин (**VIII**), т. пл. 242—243° (из сп.). При нагревании р-ра 0,1 *г* **VII** в 10 *мл* 1 н. NaOH (90—100°, 10—15 мин.), выход **VIII** 0,06 *г*. 1 *г* **II** взбалтывают с 1,5 *г* C_6H_5COCl в 10 *мл* 2 н. NaOH, получают амид β-бензоиламинокоричной к-ты (**IX**), выход 1,1 *г*, т. пл. 216—218° (из сп.). Из щел. фильтрата подкислением выделяют 6-окси-2,4-дифенилпиримидин (**X**), выход 0,1 *г*, т. пл. 289—290° (из сп.). **X** также образуется из **IX** при нагревании или действии р-ра NaOH. К р-ру 2 *г* **I** в 5 *мл* 98%-ной HCOOH при 60° добавляют 4 *мл* $(CH_3CO)_2O$, нагревают при 60° 2 часа и осаждают 20 *мл* воды полугидрат 5-формамино-3-фенилизоксазола (**XI**), выход 1,9 *г*, т. пл. 115—117° (разл.; из воды). Аналогично были получены 5-ацетамино-3-фенилизоксазол (**XII**) и 5-бензоиламино-3-фенилизоксазол (**XIII**). **XII** (1 *г*) в 30 *мл* спирта гидрируют над Ni 6 час., отгоняют р-ритель и быстрой кристаллизацией из спирта выделяют N-β-аминоциннамоилацетамид (**XIV**) 0,3 *г*; (т. пл. 136° (с разл.), из фильтрата осаждается **VIII** (0,2 *г*), в р-ре, повидимому, остается соль **XIV** и **VIII** (т. пл. 238°), которую кипячением с водой превращают в **VIII**. Р-р 0,5 *г* **XIV** нагревают несколько минут с 6 *мл* 1 н. HCl и выделяют N-(бензоилацетил)-ацетамид (**XVI**) [0,3 *г*; т. пл. 104—105° (из водн. сп.)]., 0,2 *г* **XVI** гидролизуют 2 *мл* 2 н. NaOH (18—20°, 1 час), подкисляют, получают 0,1 *г* бензоилацетамида. **XIV** превращается в **VIII** при нагревании до т-ры плавления, кипячении с водой, нагревании с водн. спиртом (при 35°) и гидролизе 1 н. NaOH (при 18—20°). При гидрировании **XIII** (аналогично **XII**) получают N-β-аминоциннамоилбензамид, т. пл. 179° (с разл.), который гидролизуется в смесь N-(бензоилацетил)-бензамида, т. пл. 168—169° (из сп.) и **X**. При гидрировании **XI** образуется N-β-аминоциннамоилформамид, т. пл. 155—156° (из сп.), который гидролизуют и получают смесь N-(бензоилацетил)-формамида, т. пл. 114° (из воды), в-ва $C_9H_7O_2N$ с т. пл. 144—145° (с разл.; из сп.), и 2-окси-4-фенилпиримидина (т. пл. 268°). Этиловый эфир α-циано-β-кетомасляной к-ты (3,1 *г*), $NH_2OH \cdot HCl$ (1,4 *г*) и пиридин (2 *мл*) нагревают в 50 *мл* спирта (100°, 1 час), упаривают и осаждают водой этиловый эфир 5-амино-3-метилизоксазол-4-карбоновой к-ты (**XVII**) (2,1 *г*), т. пл. 133—134° (из воды). 1 *г* **XVII** растворяют в 5 *мл* 1 н. NaOH, через 30 мин. подкисляют; выход 5-амино-3-метилизоксазол-4-карбоновой к-ты (**XVIII**) 0,6 *г*, т. пл. 161—162° (разл; из сп.). **XVIII** (0,5 *г*) декарбоксилируют нагреванием с 1 н. NaOH (5 *мл*) (100°, 10 мин.), выход 5-амино-3-метилизоксазола 0,25 *г*, т. пл. 85° (из воды). Часть V см. РЖХим, 1955, 9532. Н. М.

25717. Псевдотиогидантоины и тиогидантоины. Владзимирская Е. В., Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 12, 2255—2257

Изучена конденсация тиомочевины (**I**) с $ClCH_2COOH$ (**II**) с целью выяснения механизма р-ции. Показано, что конденсация **I** с **II** проходит в водн. р-рах с образованием псевдотиогидантоина $SCH_2CONHC = NH$ (**III**), а не 2-тиогидантоина $SCH_2CONHC = S$ (**IV**), что доказано превращением продукта р-ции в тиазолидиндион (**V**). Аналогичная конденсация **I** с **II** в лед. CH_3COOH также дает **III**. Из **III** и C_6H_5CHO (**VI**) при последующем гидролизе продукта р-ции получен 5-бензилиденатиазолидиндион (**VII**). Непосредственное превращение **IV** в **V** невозможно. Нагревают водн. р-р **I** и **II** при 80—90° до исчезновения р-ции с желтой кровяной солью, нейтрализуют содой, отделяют осадок и к фильтрату добавляют конц. HCl (1 : 1), смесь упаривают и получают **V**, т. пл. 125° (из воды). Кипятят **II** с **I** (1 : 1) в лед. CH_3COOH в течение 15 мин., добавляют 1 *г-экв* **VI**, кипятят 1 час, охлаждают, нейтрализуют NH_4OH, осадок отделяют и кипятят с 10-кратным кол-вом конц. HCl в течение 10 час., фильтруют и получают **VII**, т. пл. 240° (из изоамилацетата). Р. Ж.

25718. Экспериментальное изучение нитрила о-нитрофенилтиогликолевой кислоты и продуктов его восстановления. Траверсо, Бертольо-Риоло (Contributo sperimentale alla conoscenza dell'o. nitrofenil-tio-glicolnitrile e dei suoi prodotti di riduzione. Traverso Giorgio, Bertoglio Riolo, Carla), Ann. chimica, 1955, 45, № 6—7—8, 668—674 (итал.)

Действием хлорацетонитрила (**I**) на *о*-нитротиофенолят Na в щел. среде получен нитрил *о*-нитрофенилтиогликолевой к-ты (**II**). Строение **II** подтверждено гидролизом (кипячение с 50%-ной H_2SO_4, 1—2 часа) до *о*-нитрофенил-тиогликолевой к-ты. Восстановление **II** действием $SnCl_2$ в кислой среде сопровождается гидролизом и приводит к образованию бензокетодигидро-1,4-тиазина (**III**). При восстановлении **II** действием амальгамы Al получается 2-метилбензотиазол (**IV**) и 2-метилбензотиазолин (**V**). Образование **IV** объяснено самопроизвольным окислением **V** в ходе р-ции, что подтверждается тем, что при обработке реакционной смеси J_2 образуется исключительно **IV**. 2,6 *г* NaOH в 5—6 *мл* воды насыщают H_2S, добавляют 2,6 *г* NaOH, нагревают до 70—80° и осторожно присыпают в суспензию 10 *г* *о*-динитродифенилдисульфида (**VI**) в 30—35 *мл* спирта, через 12 час. (~20°) прибавляют в 2 приема 2,5 *г* **I**, оставляют на 2 часа при ~20° и на 2 часа на льду, получают 6—7 *г* **II**, т. пл. 117° (из сп.). 2 *г* **II** в 40 *мл* спирта + 8 *г* $SnCl_2$ в 15 *мл* конц. HCl кипятят 10—12 час., разбавляют водой, подщелачивают 30%-ным NaOH, извлекают эфиром, получают 1—1,4 *г* **III**, т. пл. 179—180° (из водн. сп.). Смесь 10 *г* **II**, 1 *л* спирта, 30 *г* амальгамы Al и 80 *мл* воды оставляют на 48 час., фильтрат упаривают в вакууме, извлекают эфи-

ром, перегоняют при 90—100°/1—2 *мм*, из порции дистиллата выделяют **V** через пикрат, т. пл. 153—154° (из сп.), а из второй порции — **V** в виде производного фенилтиомочевины, т. пл. 149° (из CH_3OH). При конденсации продукта восстановления **II** амальгамой Al с *n*-нитробензальдегидом в присутствии CH_3COONa (абс. сп., 8—10 дней) образуется 2-*n*-нитростирилбензотиазолин, т. пл. 226° (из сп.). Аналогично **II** из 10 *г* **VI** и 7 *г* монохлорацетона получают 7 *г* *о*-нитрофенилтиоацетона, а из 10 *г* **VI** и 13 *г* ω-бромацетофенона — 9 *г* *о*-нитрофенил-ω-тиоацетофенона, т. пл. 141° (из сп.). Л. Я.

25719. Мероцианины — производные тиооксиндола. Часть IV. Изомерия диазадиметинмероцианинов. Глоэрт, Манн (Merocyanines derived from thio-oxindole. Part IV. The isomerism of the diazadimethinmerocyanines. Glauert R. H., Mann Frederick G.), J. Chem. Soc., 1955, Aug., 2537—2542 (англ.)

В отличие от диметиновых аналогов [3-(2,3-дигидро-2-оксотионафтен)] [2-(1,2-дигидро-1-метилхинолин)]-диазадиметинмероцианин (**I**; R = H, т. пл. 225—226°) и [3-(2,3-дигидро-2-оксотионафтен)] [2-(3-этилбензтиазолин)]-диазадиметинмероцианин (**II**; R = H, т. пл. 175—176°), а также их 6-этосизамещ. (**III** и **IV**; R = OC_2H_5, т. пл. 222—223° и 197—198°) превращаются

при кипячении в CH_3COOH (1,5—3 часа) в более устойчивые высокоплавкие изомеры (ср. часть **II**, J. Chem. Soc. 1952, 5012). **II** изомеризуется в отличие от **I** также при обработке конц. HBr в ацетоне, при нагревании (200°, 10—15 мин.) и в р-ре C_6H_6 (12 час.) или спирта (3—4 суток) при ~20° (предварительное короткое кипячение). Из **I** образуется изомер (**V**) с т. пл. 236—237° (из CH_3COOH), из **II**-изомер (**VI**) с т. пл. 259—260° (из сп.), **III** дает изомер (**VII**) с т. пл. 233—234° (из CH_3COOH), и **IV**-изомер (**VIII**), т. пл. 207—208° (из CH_3COOH). Кипячение в спирте (24 часа) не изменяет **I**. Основания не изомеризуют **VII** (кипячение, 1 час в сп. с $(C_2H_5)_3N$). **I** и **V** с кипящей HBr (к-та) дают один и тот же бромгидрат (БГ) с т. пл. 211—212° (разл.; из сп.), из **II** и **VI** также образуется один БГ, диссоциирующий в **VI** при попытке определить его т-ру плавления и разлагаемый спиртом до **II**. Все БГ гидролизуются водн. спиртом в низкоплавкие изомеры. БГ **III** (с $3H_2O$), т. пл. 209—210° (из сп.); гидролизуется спирт. пиридином. УФ-спектры и спектры видимой части изомеров почти идентичны. $\lambda_{макс}$ в *мμ* (в сп.) (ε в скобках): **I**, 470—472 (35 800), **V**, 472 (37 500), **II**, 454—455 (26 400), **VI**, 454—458 (25 300), для диметиновых аналогов **I** и **III** — 553 и 531 *мμ* соответственно. В ИК-спектрах кристаллич. **I—VIII** имеется линия CO-группы (5,87—5,99 μ; у диметиновых аналогов 6,10—6,15μ); для **I—IV** отмечена также линия 9,98—10,08μ неизвестного происхождения, доказывающая наличие изомерии для изучаемых в-в, а не диморфизма. Причиной изомерии авторы считают существование для каждого диазадиметинмероцианина 4 геометрич. форм, в которых оба β-N находятся в *цис*-положении к CO-группе, а NC_2H_5-группа либо в *цис*- к β-N (**IIа**), либо в *транс*-положении (**IIб**) и, наконец, форм (**IIв**) и (**IIг**), в которых β-N находится в *транс*-положении к CO-группе. Взаимный переход форм осуществляется через солеобразование (образование катионов), хотя наличие к-т необязательно в случае **II** → **VI**. Низкоплавким изомерам (**I—IV**) приписывают *цис*-строение типа **IIа**, **б**, высокоплавким (**V—VIII**) — *транс*-строение типа **IIв**, **г**. Отсутствие изомерии для диметиновых аналогов, возможно, связано с наличием для них только одной из каждой пары, наиболее стабильной пространственной формы (>C = CHCH = C<, цепь должна иметь *транс*-форму). 2 формы тиооксиндола с т. пл. 33—33,5° и 44—45°, открытые ранее (Marschalk Ch., Ber., 1912, **45**, 1481; J. prakt. Chem., 1913, **88**, 227), повидимому, обусловлены диморфизмом, а не изомерией, поскольку в ИК-спектрах обеих форм имеется линия CO-группы (5,80 и 5,78 μ соответственно). О двух формах 6-этокситиооксиндола описано ранее (см. J. Chem. Soc., 1952, 2127). Метод получения исходных в-в см. часть **II**. **III** и **IV** синтезированы с выходами 32 и 50%. Часть III см. РЖХим, 1956, 6844. А. Т.

25720. О получении 2,5- и 2,7-диметилбензтиазолов. Банерджи (A note on the preparation of 2,5- and 2,7-dimetylbenzthiazoles. Banerji J. C.), J. Indian Chem. Soc., 1955, **32**, № 2, 135—136 (англ.)

Показано, что тиоацето-*м*-толуидин (**I**) при окислении $K_3Fe(CN)_6$ дает, главным образом, 2,5-диметилбензтиазол (**II**), идентичный полученному ранее из 2-амино-4-метилтиофенола и $(CH_3CO)_2O$ (**III**). 2,7-диметилбензтиазол (**IV**) получен с хорошим выходом восстановлением 3-нитро-2-циантиотолуола (**V**) Zn-пылью. К 7 *г* **I** в 100 *мл* 20%-ного р-ра NaOH прибавляют 10 *мл* 20%-ного р-ра $K_3Fe(CN)_6$, оставляют на 24 часа и экстрагируют эфиром **II**, выход 32%, т. кип. 142—146°/10 *мм*; иодэтилат, т. пл. 195—196°. 6 *г* **V** в 50 *мл* CH_3COOH и 25 *мл* **III** нагревают до кипения, прибавляют 30 *г* Zn-пыли, фильтрат подщелачивают и перегоняют с водяным паром **IV**, выход 1,3 *г*; пикрат, т. пл. 138° (из сп.). М. Л.

25721. Нуклеофильное замещение в тропоноидных соединениях. II. Меркаптотропоны и меркаптотрополоны. Нодзоэ, Сато, Мацуи (Nucleophilic substitution of troponoid compounds. II. Mercaptotropones and mercaptotropolones. Nozoe Tetsuo, Sato Masatsune, Matsui Kazuo 東北大學理科報告 Тохоку дайгаку рика хококу, Sci. Repts Tohoku Univ., 1953, ser. 1, **37**, № 2, 211—239 (англ.)

Изучены меркаптотропоны (**I**) и меркаптотрополоны (**II**), синтезированные взаимодействием галоидопроизводных тропона и трополона с сернистыми соединениями. Действием CH_3SNa (**III**) на 2-хлортропон (**IV**) или метиловый эфир трополона (**V**) получен 2-метилмеркаптотропон (**Iа**). **Iа** не реагирует с жидким NH_3 или N_2H_4, при нагревании с CH_3ONa в CH_3OH превращается в 2-метилмеркаптобензойную к-ту (**VI**) и бромируется в CH_3COOH в в-во неустановленного строения (**VII**), т. пл. 203—207°. При р-ции Na-соли *n*-тиокрезола (**VIII**) с **IV** или 2-бромтропоном (**IX**) синтезирован 2 *n*-толилмеркаптотропон (**Iб**). Аналогично из 2,7-дихлортропона (**X**) или 2-хлор-7-бромтропона (**XI**) и **VIII** получен 2,7-ди-*n*-толилмеркаптотропон (**Iв**). При р-ции **XI** с 1 молем **VIII** получены **Iв** и, с небольшим выходом, 7-хлор-2-*n*-толилмеркаптотропон (**Iг**); с 2 молями **VIII** или **III** образуются **Iв** или 2,7-ди-(метилмеркапто)-тропон (**Iд**). Аналогично из 2,4,7-трибромтропона (**XII**) с 2 молями **III** или **VIII** получаются 4-бром-2,7-диметил-(**Iе**) и 4-бром-2,7-ди-*n*-толил-(**Iж**) меркаптотропоны; **Iж** при каталитич. дегалоидировании превращается в **Iв**; с избытком **VIII** получается 2,4,7-три-*n*-толилмеркаптотропон (**Iз**); р-ция **XII** с избытком **III** не приводит к образованию идентифицируемых продуктов. При нагревании **IV** или **IX** с H_2S, или **V** с NaHS получен с хорошим выходом 2-меркаптотропон (**Iи**). **Iи** не образует пикрата, пикролоната, оксима и 2,4-динитрофенилгидразона; при р-ции с CH_2N_2, CH_3J или $(CH_3)_2SO_4$ превращается в **Iа**; не ацетилируется $(CH_3CO)_2O$ или CH_3COCl, частично превращаясь при действии этих реагентов в 2,2′-дитропонилдисульфид (**XIII**), из чего можно сделать

предположение, что для **Iи** возможна также таутомерная форма 2-окситиотропона. 2-ацетилмеркаптотропон (**Iк**) получен р-цией **IV** с тиоацетатом Na (**XIV**); аналогично р-цией **IV** с тиобензоатом K (**XV**) получено бензоильное производное (**Iл**), синтезированное также и прямым бензоилированием **Iи** C_6H_5COCl в пиридине. При действии J_2 **Iи** легко дегидрируется в **XIII**, который получается также при р-ции **IV** и Na_2S_2 или при действии HNO_3, HNO_2 или Br_2 на Na- или Cu-соли **Iи**, и, в свою очередь, при действии Na_2S или NaOH легко превращается в **Iи**. При попытке сочетания K-соли **Iи** с *п*-$CH_3C_6H_4N_2Cl$ (**XVI**) получено легко осмоляющееся в-во; при аналогичной р-ции с *п*-$NO_2C_6H_4N_2Cl$ получено в-во, т. пл. 149° (разл.), превращающееся при

HCl **XXI** HCl **XXII**

очистке в **XIII**. При р-ции **Iи** с $CH_2ClCOOH$, **IV** или C_2H_5HgCl получаются соответственно 2-тропонилмеркаптоуксусная к-та (**Iм**), 2,2′-дитропонилсульфид (**XVII**) и 2-этилмеркуримеркаптотропон (**Iн**.); строение **Iм** и **XVII** подтверждается их образованием при взаимодействии **IV** с $CH_2ClCOOH$ или Na_2S соответственно. Окислением **XV** H_2O_2 в CH_3COOH получается 2,2′-дитропонилсульфон (**XVIII**). Р-цией **IV** с Na-солью 2-меркапто-4-метилтиазола (**XIX**) или с *п*-$NO_2C_6H_4SNa$ синтезированы 2-(2′-тропонилмеркапто)-4-метилтиазол (**XX**) и 2′-*п*-нитрофенилмеркаптотропон (**Iо**); при нагревании же **IV** с тиомочевиной в спирте получены в-ва предполагаемого строения (**XXI**), т. пл. >260°, и (**XXII**), т. пл. 165°, пикрат, т. пл. 240° (разл.). Р-цией Na-соли 3-бромтрополона (**XXIII**) или метиловых эфиров 7-бром-(**XXIV**) или 3-бром-(**XXV**)-трополона с C_6H_5SNa синтезирован 3-фенилмеркаптотрополон (**IIа**). Р-цией **XXIII** с **III** или **VIII** получены 3-метил-(**IIб**) и 3-*п*-толил-(**IIв**)-меркаптотрополоны. Метиловый эфир **IIа** нагреванием с CH_3ONa превращен в 2-фенилмеркаптобензойную к-ту (**XXVI**). Действием 2 молей **III** на **XXIV** получен **Iд**; в аналогичных условиях **XXV** превращается в **VI**. С 1 молем **III** из **XXIII** образуется в-во, гидролизованное в **IIб**. Na-соль 3,7-дибромтрополона (**XXVII**) не реагирует при нагревании с 2 молями **VIII** в спирте, но при 150—170° образуется 3,7-ди-*п*-толилмеркаптотрополон (**IIг**), который колич. метилируется CH_2N_2 в эфир (**IIд**), т. пл. 167,5—168,5°, синтезированный также нагреванием в спирте метилового эфира 3,7-дибромтрополона с 2 молями **VIII**; строение **IIд** и **IIг** подтверждено превращением **IIд** при нагревании со спирт. р-ром NaOH в 2,6-ди-*п*-толилмеркаптобензойную к-ту, т. пл. 193—194° (из эф.). Кипячением Na-соли 3,5,7-трибромтрополона (**XXVIII**) с 4 молями **VIII** в спирте получены 5-бром-3,7-ди-*п*-толилмеркапто-(**IIе**), 7-бром-3,5-ди-*п*-толилмеркапто-(**IIж**) и 5,7-дибром-3-*п*-толилмеркапто-(**IIз**) трополоны. Строение этих в-в следует из образования **IIе** при бромировании **IIг** и **IIз** при бромировании **IIв**. Сочетанием **IIв** с **XVI** синтезирован 5-*п*-толилазо-5-*п*-толилмеркаптотрополон (**IIи**). При действии 4 молей NaHS на **XI** или **X** в спирте получено в-во неустановленного строения, т. пл. 240°, и 2-меркапто-7-хлортропон (**Iп**), т. пл. 92—93° (из петр. эф.). Аналогичной р-цией из **XII** и 5 молей NaHS получено в-во, т. пл. >260°. При р-ции **XXIII** с 2 молями NaHS в запаянной трубке и последующем подкислении продукта р-ции получен 3,3′-дитропонилдисульфид (**XXIX**), образующийся также из **XXIII** и Na_2S_2; если же неподкисленный продукт р-ции **XXIII** с NaHS метилировать CH_3J, то образуется **IIб**. Аналогично при р-ции метилового эфира 7-бромтрополона (**XXX**) с 2 молями NaHS в спирте образуется Na-соль метилового эфира 7-меркаптотрополона (**XXXI**), которая при подкислении превращается в 7,7′-диметокси-2,2′-дитропонилдисульфид, полученный также р-цией **XXX** с Na_2S_2; метилированием **XXXI** CH_3J и последующим гидролизом продукта р-ции получен **IIб**. Таким образом, 2,7-димеркаптотропон, 3-меркаптотрополон и метиловый эфир 7-меркаптотрополона могут существовать только в виде их Na-солей и в свободном состоянии превращаются в дисульфиды. Смесь спирт. р-ров 0,07 *г* **VI** и 1,1 моля **III** нагревают несколько минут, отгоняют спирт, добавляют воду, извлекают C_6H_6, возгоняют в вакууме и получают **Iа**, выход 0,04 *г*, т. пл. 42,5—44° (из циклогексана), хлоргидрат, т. пл. 144,8—150°. 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 234° (из сп.-бзл.). Смесь 0,28 *г* **V** и **III** (из 1,1 моля CH_3SH) в 7 *мл* спирта кипятят 30 мин., отгоняют спирт в вакууме, остаток растворяют в воде и извлекают C_6H_6 **Iа**, выход 0,2 *г*. Аналогично из 0,07 *г* **IV** и **VIII** (из 0,08 *г* *п*-$CH_3C_6H_4SH$ (**XXXII**) получают **Iб**, выход 0,11 *г*, т. пл. 143—144° (из бзл.-петр. эф.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 227° (из сп.-бзл.); **Iб** получают также из 0,03 *г* **IX** и **VIII** (из 0,025 *г* **XXXII**), выход 0,03 *г*. К спирт. р-ру 0,06 *г* **X** добавляют по каплям спирт. р-р 2,2 моля **III** и извлекают $CHCl_3$ **Iд**, выход 0,04 *г*, т. пл. 130° (из сп.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 147° (из сп.). К кипящей суспензии 1,4 *г* **XI** в 10 *мл* спирта приливают по каплям спирт. р-р 2,2 моля **III**, кипятят 3 часа и получают **Iе**, выход 0,07 *г*, т. пл. 135° (из сп.). 0,5 *г* **Iе** в 20 *мл* CH_3OH гидрируют над 5%-ным Pd/C в присутствии CH_3COONa и получают **Iд**, выход 0,1 *г*. Спирт. р-ры 0,06 *г* **X** и **VIII** (из 0,1 *г* **XXXII**) нагревают при 100°, отгоняют спирт и получают **Iв**, выход 0,06 *г*, т. пл. 259—260° (из бзл.); или из 0,05 *г* **XI** и **VIII** (из 0,06 *г* **XXXII**) получают **Iв**, выход 0,03 *г*. К кипящему р-ру 0,7 *г* **XII** в смеси 10 *мл* C_6H_6 и 5 *мл* спирта приливают спирт. р-р **VIII** (из 0,55 *г* **XXXII**), смесь кипятят 3 часа и получают **Iж**, выход 0,05 *г*. Аналогично из 0,7 *г* **XII** в 7 *мл* C_6H_6 и 5 *мл* спирта и **VIII** (из 1 *г* **XXXII**, кипячение 5 час.) получают **Iз**, выход 0,5 *г*, т. пл. 184—185° (из бзл.). Из 0,12 *г* **XI** и 1 моля **VIII** получают **Iв**, выход 0,04 *г*, и **Iг**, выход 0,01 *г*, т. пл. 165—165,5° (из бзл.). Спирт. р-ры 0,07 *г* **IV** или 0,04 *г* **IX** и 2 моля NaSH, или 0,28 *г* **V**, 2,5 моля NaSH и 7 *мл* спирта нагревают, отгоняют спирт, остаток растворяют в воде, подкисляют 6 н. H_2SO_4 и извлекают $CHCl_3$ **Iи**, выход 0,04—0,02 *г*, т. пл. 55° (из петр. эф.), Fe-комплексная соль, т. пл. >260°, Cu-комплексная соль, т. пл. >260°; хлоргидрат, т. пл. 53—58°; перхлорат, т. пл. 132—134°. Из р-ра 0,12 *г* **IV** в 5 *мл* спирта и **XIV** (из 0,08 *г* CH_3COSH) получают **Iк**, выход 0,07 *г*; т. пл. 170° (из хлф.-бзл.). Из 0,14 *г* **IV** и 0,18 *г* **XV** получают **Iл**, выход 0,07 *г*, т. пл. 105,5—106° (из сп.). К охлажд. р-ру 0,25 *г* **Iи** и 0,4 *г* CH_3COONa в 5 *мл* CH_3COOH приливают р-р 1 моля Br_2 в CCl_4 и через 30 мин. отделяют **XIII**, т. пл. 201—204° (из пиридина); к водн. р-ру Na-соли **Iи** (из 0,14 *г* **Iи** и 1 н. р-ра $NaHCO_3$) приливают по каплям Br_2 и получают **XIII**, выход 0,1 *г*; к р-ру Cu-комплексной соли **Iи** (из 0,07 *г* **Iи**) в 10 *мл* $CHCl_3$ приливают 1 моль Br_2 в CCl_4, фильтруют, отгоняют р-ритель и получают **XIII**, выход 0,05 *г*, к охлажд. р-ру 0,07 *г* **Iи** в 5 *мл* CH_3OH постепенно приливают р-р 0,5 J_2 в CH_3OH и отделяют **XIII**, выход 0,05 *г*; к р-ру 0,1 *г* **Iи** в 3 *мл* CH_3COOH постепенно приливают при 0° 3 моля конц. HNO_3, размешивают 10 мин. и получают **XIII**, выход 0,08 *г*; к р-ру 0,07 *г* **Iи** в 4 *мл* CH_3COOH приливают водн. р-р 0,15 *г* $NaNO_2$ и получают **XIII**, выход 0,05 *г*; к кипящему спирт. р-ру 0,28 *г* **IV** постепенно приливают 15 *мл* 90%-ного спирт. р-ра Na_2S_2 (из 0,25 *г* $Na_2S \cdot 9H_2O$ и 0,035 *г* S), размешивают 30 мин., отгоняют спирт и получают **XIII**, выход 0,26 *г*. 0,2 *г* **XIII**, 0,2 *г* $Na_2S \cdot 9H_2O$ и 5 *мл* 2 н. NaOH нагревают 10 мин. при 100°, р-р подкисляют 6 н. H_2SO_4 и извлекают $CHCl_3$ **Iи**, выход 0,17 *г*. Смесь 0,15 *г* **Iа**, 1 *мл* 5 н. NaOH и 5 *мл* спирта кипятят 1 час, отгоняют

спирт, остаток подкисляют 6 н. H_2SO_4 и извлекают $CHCl_3$ и эфиром, возгоняют в вакууме, продукт смешивают с 2 н. р-ром $CuSO_4$ в присутствии CH_3COONa и получают Cu-комплексную соль трополона, выход 0,02 *г*. Смесь 0,2 *г* **Iа** и CH_3ONa (из 0,04 *г* Na и 6 *мг* CH_3OH) кипятят 25 час., отгоняют спирт, приливают воду, подкисляют 6 н. H_2SO_4 и извлекают эфиром **VI**, выход 0,03 *г*, т. пл. 164—167° (из водн. сп.). Аналогично из смеси 0,05 *г* **Iд**, 1 *мл* 5 н. NaOH и 3 *мл* спирта получают **VI**, выход 0,025 *г*; в маточный р-р от кристаллизации **VI** пропускают HCl, продукт растворяют в воде и извлекают $CHCl_3$ **IIб**, т. пл. 111°. К кипящему р-ру 0,28 *г* **IV** в 3 *мл* спирта приливают по каплям 7 *мл* 90%-ного спирт. р-ра $Na_2S \cdot 9H_2O$, через 1 час, отгоняют спирт и извлекают $CHCl_3$ **XVII**, выход 0,15 *г*, т. пл. 170—171° (из диоксана); смесь 0,14 *г* **IV** и Na-соли **Iи** (из 0,14 *г* **Iи**) в 10 *мл* спирта кипятят 30 мин., отгоняют спирт и получают **XVII**, выход 0,24 *г*. К р-ру 0,15 *г* **XVII** в 5 *мл* CH_3COOH и 5 *мл* $(CH_3CO)_2O$ приливают по каплям 0,5 *мл* 30%-ной H_2O_2, оставляют в закрытом сосуде при 20° на 4 дня и получают **XVIII**, выход 0,07 *г*, т. пл. 220° (разл.; из пиридина). К кипящему р-ру 0,14 *г* **IV** в 3 *мл* спирта постепенно приливают р-р Na-соли из 0,11 *г* $HSCH_2COOH$ в 10 *мл* 50%-ного спирта, через 30 мин. отгоняют спирт, остаток растворяют в воде, извлекают C_6H_6, подкисляют 6 н. H_2SO_4 и получают **Iм**, выход 0,1 *г*, т. пл. 192—193° (из сп.); к водн. р-ру Na-соли **Iи** (из 0,14 *г* **Iи**) приливают водн. р-р $CH_2ClCOONa$, нагревают 10 мин. при 100°, фильтруют, фильтрат подкисляют 6 н. H_2SO_4 и получают **Iм**, выход 0,12 *г*. Суспензию Na-соли **Iи** (из 0,07 *г* **Iи**) и 0,13 *г* C_2H_5HgCl в 10 *мл* спирта оставляют на 5 дней при 20°, отгоняют спирт, остаток растворяют в спирте и получают **Iн**, выход 0,02 *г*, т. пл. 106° (из сп.). К спирт. р-ру 0,14 *г* **IV** приливают спирт. р-р *n*-$NO_2C_6H_4SNa$ (из 0,18 *г* *n*-$NO_2C_6H_4SH$), кипятят, отгоняют спирт, добавляют воду и отделяют **Iо**, выход 0,1 *г*, т. пл. 198—199° (из бзл.). Аналогично из 0,14 *г* **IV** в 5 *мл* спирта и **XIX** (из 0,14 *г* тиазола, извлечение $CHCl_3$) получают **XX**, выход 0,15 *г*, т. пл. 124° (из сп.). К спирт. р-ру 0,14 *г* **V** приливают спирт. р-р 2-молей CH_3SNa, кипятят 1 час, отгоняют спирт, остаток кипятят 1 час со смесью 4 *мл* спирта и 2 *мл* 5 н. NaOH, подкисляют, возгоняют в вакууме и получают в-во неустановленного строения, т. пл. 145—150° (из бзл.). Смесь 0,4 *г* **V** и **VIII** (из 0,72 *г* **XXXII**) в 5 *мл* спирта кипятят 1 час и получают Na-соль трополона, выход 0,072 *г*. Смесь 0,44 *г* **XXIII**, 2 молей CH_3SNa и 20 *мл* спирта нагревают 10 час. при 160—180°, отгоняют спирт, остаток подкисляют 6 н. H_2SO_4 и извлекают $CHCl_3$ **IIб**, выход 0,25 *г*, т. пл. 110—111°; хлоргидрат, т. пл. 145—148°, пикрат, т. пл. 101—102°. Смесь 0,2 *г* **XXIV**, 1 моля CH_3SNa и 4 *мл* спирта кипятят 30 мин., отгоняют спирт, остаток кипятят с 1 *мл* 5 н. NaOH и 4 *мл* спирта, подкисляют и извлекают C_6H_6 **IIб**, выход 0,07 *г*. Смесь 0,44 *г* **XXIII**, C_6H_5SNa (из 0,44 *г* C_6H_5SH) и 20 *мл* CH_3OH нагревают 10 час. при 140°, или нагревают смесь **XXIV** или **XXV** и C_6H_5SNa в CH_3OH, отгоняют спирт, остаток подкисляют и извлекают C_6H_6 **IIа**, выход 0,25 *г*, т. пл. 140° (из сп.). Смесь 0,2 *г* метилового эфира **IIа** и CH_3ONa (из 0,03 *г* Na и 6 *мл* CH_3OH) кипятят 10 час., отгоняют CH_3OH, остаток извлекают C_6H_6, растворяют в воде, подкисляют и извлекают эфиром **XXVI**, выход 0,15 *г*, т. пл. 167° (из водн. сп.). Из смеси 0,22 *г* **XXIII**, C_6H_5SNa (из 0,28 *г* C_6H_5SH) и 15 *мл* спирта (нагревание 10 час. при 130—150°) получают **IIв**, выход 0,15 *г*, т. пл. 176° (из сп.). Смесь 0,09 *г* **XXVII**, **VIII** (из 0,11 *г* **XXXII**) и 15 *мл* спирта нагревают 9 час. при 150—170° и получают **IIг**, выход 0,06 *г*, т. пл. 158—159° (из бзл. и сп.). Р-р 0,1 *г* **XXVIII** и **VIII** (из 0,14 *г* **XXXII**) в 15 *мл* спирта кипятят 1 час, продукт подкисляют и получают **IIе**, выход 0,05 *г*, т. пл. 216° (из сп.-бзл.). Спирт. р-р 0,5 *г* **XXVIII** и 4 моля **VIII** кипятят 1 час, отгоняют спирт, остаток подкисляют 2 н. HNO_3 и извлекают C_6H_6 **IIж**, выход 0,02 *г*, т. пл. 165° (из бзл.-сп.). Р-р 0,1 *г* **XXVIII**, 4 моля **VIII** и 15 *мл* спирта кипятят 2 часа и получают **IIз**, выход 0,2 *г*, т. пл. 154—155°. К р-ру 0,05 *г* **IIз** и 0,02 *г* CH_3COONa в 7 *мл* CH_3COOH приливают по каплям 0,06 *г* Br_2, смесь размешивают 5 час. при 50—60°, выливают в воду и извлекают $CHCl_3$ **IIе**, выход 0,015 *г*. К р-ру 0,12 *г* **IIв** в 5 *мл* $CHCl_3$ приливают при 20° 0,2 *г* Br_2 в 1 *мл* CCl_4, оставляют на 16 час., отгоняют р-ритель и получают **IIз**, выход 0,15 *г*. К водн. р-ру Na-соли **IIв** постепенно приливают р-р **XV**, размешивают 1 час, продукт разлагают 6 н. H_2SO_4 и извлекают C_6H_6 **IIи**, выход 0,16 *г*, т. пл. 205—206° (из сп.-бзл.) Смесь 0,33 *г* **XXIII** и 2 молей NaHS в 20 *мл* спирта нагревают 8 час. при 150°, отгоняют спирт, остаток растворяют в воде, подкисляют и извлекают $CHCl_3$ **XXXII**, выход 0,2 *г*, т. пл. 236° (из сп.); или остаток растворяют в CH_3OH, кипятят 20 мин. с CH_3J, отгоняют CH_3OH, остаток подкисляют, извлекают C_6H_6, в р-р пропускают HCl, продукт растворяют в воде и извлекают эфиром **IIб**. Смесь 0,33 *г* **XXIII** и 20 *мл* 90%-ного спирт. р-ра Na_2S_2 (из 0,18 *г* $Na_2S \cdot 9H_2O$ и 0,025 *г* S) нагревают 8 час. при 140°, отгоняют спирт, остаток подкисляют и извлекают $CHCl_3$ **XXIX**, выход 0,04 *г*, т. пл. 220—221° (из пиридина). К спирт. р-ру 0,43 *г* **XXX** приливают 90%-ный р-р Na_2S_2 (из 0,24 *г* $Na_2S \cdot 9H_2O$ и 0,032 *г* S), смесь кипятят 10 мин. и получают **XXIX**. Приведены кривые УФ-спектров **Iа**, **Iи** и **Iп** и трополона (в циклогексане), **Iб**, **Iд**, **IIа**, **IIб**, **VII**, **XIII**, **XVII**, **XXII** и 3-метокситрополона (в CH_3OH), **V** (в сп.) и кривые ИК-спектров **Iи**; **Iа** и **Iи** в CCl_4; **Iа** и **Iи** в CS_2. Д. В.

25722. О получении производных арилбензо-(е)-1,3-тиазинов. О новой перегруппировке меркаптоамидов ароматических кислот. Винклер, Сабо (Über die Darstellung von Aryl-benzo-(e)-1:3 Thiazinderivaten. Über eine neue Umlagerungsreaktion aromatischer Säureamidsulfide. Vinkler E., Szabó J.), Acta chim. Acad. sci. hung., 1955, 6, № 34, 323—334 (нем.)

Авторы предполагали получить производные 4-арилбензо-(е)-1,3-тиазина (I) при циклизации продуктов конденсации N-метилолбензамида (IIа) и N-метилоламидов вератровой (IIб), анисовой (IIв), и пипрониловой (IIг) к-т с 3,4-диэтокситиофенолом (IIIа) и 3,4-диметокситиофенолом (IIIб). Оказалось, что при указанной р-ции образуются изомерные I производные 2-арилбензо-(е)-1,3-тиазина, из которых получены и охарактеризованы: 2-фенил-6,7-диэтоксибензо-(е)-1,3-тиазин (IVа), 2-фенил-6,7-диметоксибензо-(е)-1,3-тиазин (IVб), 2-(3',4'-диметоксифенил)-6,7-диэтоксибензо-(е)-1,3-тиазин (IVв), 2-(4'-метоксифенил)-6,7-диметоксибензо-(е)-1,3-тиазин (IVг), 2-(3',4'-диметоксифенил)-6,7-диметоксибензо-(е)-1,3-тиазин (IVд) и 2-пиперонил-6,7-диметоксибензо-(е)-1,3-тиазин (IVе). При обработке смеси IIIа и IIа $POCl_3$ или спирт. HCl на холоду образуется N-(3,4-диэтоксифенилмеркаптометил)-бензамид (Vа), при кипячении с $POCl_3$ циклизующийся в IVа. Полученные аналогичным образом из IIIб и метилоламида соответствующей к-ты N-(3,4-диметоксифенил)-меркаптометил-амиды бензойной (Vб), анисовой (Vв), вератровой (Vг), и пиперониловой (Vд) к-т при нагревании с $POCl_3$ циклизуются в соответствующие IV. При конденсации S-(бензоил)-3,4-диметокситиофенола (VIа) и S-бензоил-3,4-диэтокситиофенола (VIб) с IIа, IIб и IIг соответственно получены 2-(бензоиламинометил)-S-(бензоил)-4,5-диметокситиофенол (VIIа), 2-(бензоиламинометил)-S-(бензоил)-4,5-диэтокситиофенол (VIIб), 2-(вератроиламинометил)-S-(бензоил)-4,5-диметокситиофенол (VIIв), 2-(вератроиламинометил)-S-(бензоил)-4,5-диэтокситиофенол (VIIг) и 2-(пиперониламинометил)-S-(бензоил)-4,5-диметоксифенол (VIIд). При кипячении с $POCl_3$

VIIa циклизуется в **IVб**. Перечисленные **VII** кипячением с водноспиртовой щелочью дебензоилируются с образованием соответственно 2-(бензоиламинометил)-4,5-диметокситиофенола (**VIIIa**),2-бензоиламинометил)-4,5-диэтокситиофенола (**VIIIб**), 2-(вератроиламинометил)-4,5-диметокситиофенола (**VIIIв**), 2-(вератроиламинометил)-4,5-диэтокситиофенола (**VIIIг**) и 2-(пипероиламинометил)-4,5-диметокситиофенола (**VIIIд**), которые в свою очередь, циклизуются в соответствующие **IV**. Авторы предполагают возможной перегруппировку **V**→**VIII**, хотя провести подобное превращение не удалось. Получение **Va**, **Vв**, **Vг** и **Vд** конденсацией замещ. тиофенолов с N-метилоламидами к-т и циклизация с образованием **IVa**, **IVг**, **IVд** и **IVe** описаны ранее (швейц. пат. 208530). Попытки циклизации синтезированных авторами аналогично вышеописанному N-(3,4-диэтоксифенилмеркаптометил)-фенилацетамида(**IX**), амида N-(3,4-диметоксифенилмеркаптометил)-гомовератровой к-ты (**X**) и N-(3,4-диметоксифенилмеркаптометил)-ацетамида (**XI**) в соответствующие **IV** не дали положительных результатов. Полученные бензтиазиновые основания обладают спазмолитич. действием. Исходные **IIa** и **IIб** готовили по описанному ранее для **IIa** методу (Einhorn A. и сотр., Liebigs Ann. Chem., 1905, **343**, 223); **IIIa** получали восстановлением хлорангидрида 3,4-диэтоксибензолсульфокислоты (**XII**). К р-ру 0,3 моля *о*-диэтоксибензола в 150 *мл*

I

4-R-3-R-H_5C_6

$CHCl_3$, охлажд. до —8° приливают по каплям 40 *мл* хлорсульфоновой к-ты (т-ра смеси не выше 0°), за 30 мин. ~ доводят т-ру смеси до 20°, выливают на лед, экстрагируют $CHCl_3$ и получают **XII**, выход 37 *г*; амид, т. пл. 155,5—157° (из сп.). Р-р 0,1 моля неочищ. **XII** в 100 *мл* эфира восстанавливают при охлаждении 30 *г* Zn-пыли, приливают по каплям 100 *мл* HCl, экстрагируют C_6H_6 и выделяют **IIIa**, выход 67,8%, т. кип. 112—115°/4 *мм*; при окислении пергидролем в спирт. р-ре образует дисульфид, т. пл. 72—73° (из сп.). 0,05 моля амида вератровой к-ты растворяют при нагревании в смеси 10 *мл* воды, 0,3 *г* K_2CO_3 и 3,5 *г* 40%-ного формалина, через 5 час. при ~ 20° выкристаллизовывается **IIб**, выход 10 *г*, т. пл. 129—133° (из сп.). Аналогично получают **IIг**, выход 92,3%, т. пл. 122—127° (из воды), и N-метилоламид гомовератровой к-ты (**XIII**), выход 50%, т. пл. 106—108° (из 30%-ного сп.). Смесь 0,01 моля **IIIa** и 0,01 моля **IIa** растворяют при охлаждении в 10 *мл* $POCl_3$, через 10 мин. при ~ 20° нагревают 30 мин., разлагают льдом и нейтрализуют содой, экстрагируют $CH_3COOC_2H_5$, р-ритель удаляют, а из остатка и спирт. р-ра пикриновой к-ты получают пикрат **IVa**, выход 0,78 *г*, т. пл. 161—162° (из сп.). Смесь 0,01 моля **IIIa** и 0,01 моля **IIб** растворяют при охлаждении в 15 *мл* $POCl_3$ и обрабатывают далее аналогично описанному для **IVa**; пикрат **IVa** разлагают нагреванием с р-ром соды и выделяют **IVв**, выход 29,5%, т. пл. 129—130° (из сп.). 0,02 моля **IIIa** и 0,02 моля **IIa** растворяют при охлаждении в смеси 10 *мл* C_6H_6 и 5 *мл* $POCl_3$, через 10 мин. выливают на лед и получают **Va**, выход 66,7%, т. пл. 114—115° (из сп.). К р-ру 0,05 моля **IIIб** и 0,05 моля **IIa** в 20 *мл* спирта приливают 20 *мл* 16,5%-ной спирт. HCl через 4—5 час. при ~20° выливают на лед и выделяют **Vб**, выход 93,2%, в виде двух кристаллич. форм, т. пл. 86—87° (из CH_3OH) и 116—117° (из CH_3OH). Аналогично из 0,05 моля **IIIa** и 0,05 моля **IIa** получают **Va**, выход 83,7%; из 0,03 моля **IIIб** и 0,03 моля **IIв** получают **Vв**, 78%, т. пл. 124—126° (из сп.); из 0,01 моля **IIIб**, и 0,01 моля **IIб** — 88,1% **Vг**, т. пл. 125,5—126,5° (из сп.); из 0,02 моля **IIIб** и 0,02 моля **IIг** — 50% **Vд**, т. пл. 116—117° (из сп.); из 0,01 моля **IIIa** и 0,01 моля N-(метилоламида)-фенилуксусной к-ты — **IX**, 74,8%, т. пл. 128—129° (из сп.).; из 0,05 моля **IIIб** и 0,05 моля **XIII** — 92% **X**, т. пл. 118—119° (из сп.); из 0,05 моля **IIIб** и 0,05 моля N-метилоламидауксусной к-ты — **XI**, 35,9%, т. пл. 98—99° (из сп.). При нагревании смеси 0,01 моля **Vб** и 5 *мл* $POCl_3$ образуется **IVб**, выход 36,5%, т. пл. 99—100° (из сп.); пикрат, т. пл. 178—179° (из сп.). Аналогично получают: из 0,01 моля **Va** и 5 *мл* $POCl_3$ — **IVa**, 28,4%, т. пл. 96—97° (из сп.); пикрат т. пл. 161—162° (из сп.); из 0,01 моля **Vв** и 5 *мл* $POCl_3$—**IVг**, 33,5%, т. пл. 92—93° (из сп.); из 0,03 моля **Vг** и 25 *мл* $POCl_3$ — **IVд**, 18,5%, т. пл. 122—123° (из сп.); пикрат, т. пл. 198—200° (разл. из сп.), из 0,01 моля **Vд** и 5 *мл* $POCl_3$ — **IVe**, 35%, т. пл. 173—173,5° (из сп.). К р-ру 0,05 моля **IIIб** и 10 *г* пиридина при охлаждении льдом добавляют 0,05 моля C_6H_5COCl, через 30 мин. выливают на смесь льда и 20%-ной H_2SO_4 и получают **VIa**, выход 15 *г*, т. пл. 85—86° (из сп.). Аналогично из **IIIa** образуется **VIб**, т. пл. 79—80° (из водн. сп.). К р-ру 0,1 моля **VIa** в 45 *мл* $POCl_3$, на холоду, добавляют 0,1 моль **IIa**, через 1 час при 20° выливают на лед и выделяют **VIIa**, выход 63,8%, т. пл. 165—166° (из сп.). Аналогично из 0,02 моля **VIб** и 2,99 *г* **IIa** получают **VIIб**, выход 48,26%, т. пл. 161—162° (из сп.); из 0,02 моля **VIa** и 0,02 моля **IIб** получают **VIIв**, т. пл. 179,5—180,5° (из сп.); из 0,03 моля **VIб** и 0,03 моля **IIб** — 55,8% **VIIг**, т. пл. 180,5—181° (из сп.); из 0,02 моля **VIa** и 0,02 **IIг** — 61% **VIIд**, т. пл. 146—147° (из сп.). 0,05 моля **VIIa** растворяют при нагревании в смеси 6 *г* NaOH, 10 *мл* воды и 60 *мл* спирта; при выливании на смесь льда и 20%-ной H_2SO_4 выделяется **VIIIa**, выход 91,75%, т. пл. 118—120° (из сп.). Аналогично получены: **VIIIб**, из 0,01 моля **VIIб**, выход 89,2%, т. пл. 155—162° (из сп.); **VIIIв**, из 0,01 моля **VIIв**, 60,7%, 136—138° (из сп.); **VIIIг**, из 0,0025 моля **VIIг**, 81,7%, 131—132° (из сп.); **VIIIд**, из 0,01 моля **VIIд**, 84,21%, 165—168° (из сп.). Р-р 0,01 моля **VIIIa** в 6 *мл* $POCl_3$ кипятят до прекращения выделения HCl (30 мин.), выливают на лед, подщелачивают содой и отфильтровывают **IVб**, выход 77,7%. Аналогично получают: из 0,01 моля **VIIIб** и 6 мл $POCl_3$— **IVa**, выход 71,7%; из 0,01 моля **VIIIв** и 5 *мл* $POCl_3$ — **IVд**, 49%; из 0,005 моля **VIIIг** и 3 *мл* $POCl_3$— **IVв**, 79,5%; из 0,005 моля **VIIIд** и 3 *мл* $POCl_3$— **IVe**, 84,8%; из. 0,05 моля **VIIa** и 5 *мл* $POCl_3$, после обработки продукта р-ции 10 *мл* горячего спирт. р-ра пикриновой к-ты, пикрат **IVб**, выход 0,75 *г*. М. Б.

25723. Получение эфира из свободной кислоты и бората спирта или фенола. **Хирао, Яги** (アルコール及びフェノールの硼酸エステルと遊離酸よりエステルの製造について．第1報．平尾子之吉，八木正三), **工業化學雜誌**, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1953, **56**, № 5, 371—372 (япон.)

Спирт (C_2H_5OH, *н*-C_4H_9OH, *изо*-$C_5H_{11}OH$, ментол, терпинеол, линалоол) или фенол (фенол, крезол, тимол) (10 *г*) при обработке 2—3 *г* H_3BO_3 при т-ре кипения в колбе с обратным холодильником в присутствии C_6H_6 или толуола образует соответствующий борат, к которому затем добавляют в избытке лед. CH_3COOH (95%) и кипятят 3—4 часа, выливают в воду, промывают щелочью, сушат и перегоняют, выход алкилацетата 52—90%. Максим. выход для третичных спиртов 30%.

Chem. Abstrs, 1954, 48, № 18, 10536d. Katsuya Jnouye

25724. Борорганические соединения. Сообщение 3. Получение изобутиловых эфиров *н*-пропилфенилборной и *н*-бутилфенилборной кислот. **Михайлов Б. М., Аронович П. М.**, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, № 5, 946—947

Предложен метод получения эфиров алкиларилборных к-т на примере изобутиловых эфиров *н*-пропилфенилборной (**I**) и *н*-бутилфенилборной (**II**) к-т действием Li-органич. соединений на эфиры фенилборной к-ты. К *н*-C_3H_7Li (из 32 *г* *н*-C_3H_7Br, 3,5 *г* Li и 200 *мл* эфира) прибавлено при перемешивании (30 мин.,—50 — 70°)

р-р 0,2 моля диизобутилового эфира фенилборной к-ты в 50 *мл* эфира. Смесь перемешана 5 час. при —70° и оставлена на 12 час. Р-р насыщен сухим HCl, большая часть эфира отогнана, осадок LiCl и LiBr отфильтрован и промыт 15 *мл* C_6H_6; от фильтрата в вакууме отогнан р-ритель и *изо*-C_4H_9OH. Литиевые соли отфильтрованы и жидкость фракционирована в вакууме на колонке; выход I 55,8%, т. кип. 86—87°/3 *мм*. В аналогичных условиях выход II 67,4%, т. кип. 96—97°/3 *мм*. Синтез эфиров проводится в атмосфере сухого N_2. И. Б.

25725. **Прямой синтез 3-хлорбутен-2-силанхлоридов.** **Садых-Заде С. И., Петров А. Д.,** Докл. АН СССР, 1954, **96**, № 4, 765—768

При пропускании 1,3-дихлорбутена-2 (1 *кг*) со скоростью 20—30 *мл/час* над сплавом Si-Cu (80 : 20) (160 *г*) при 250° получается 45—50% смеси силанхлоридов, из которой разгонкой на колонке были выделены индивидуальные силанхлориды: 10 — 15% $SiHCl_2CH_2CH = CClCH_3$ (I) с т. кип. 165,5—166°/765 *мм*, n_D^{20} 1,4770, d_4^{20} 1,2201; 15—20% $Cl_3SiCH_2CH = CClCH_3$ (II), т. кип. 181,5 — 182°/765 *мм*, n_D^{20} 1,4795, d_4^{20} 1,3165; 10—12% $Cl_3SiCH_2CH = C(CH_3)SiHCl_2$ (III), т. кип. 224—225°/768 *мм*, n_D^{20} 1,4930; 10—12% $Cl_3SiCH_2CH_3 = C(CH_3)SiCl_3$ (IV), т. кип. 236 — 239°/760 *мм*, n_D^{20} 1,4952. При т-ре опыта 320—340° выход **I** и **II** падает, а выход **III** и **IV** увеличивается. Заменой атомов Cl у Si на метил- и этил- радикалы действием гриньяровых реагентов были получены соответствующие кремнеорганич. соединения (приведены выход в %, т. кип. в °С/*мм*, n_D^{20}, d_4^{20}): $(CH_3)_2HSiCH_2CH{=}CClCH_3$, 85, 140/749, 1,4505, 0,9007; $(CH_3)_3SiCH_2CH = CClCH_3$, 87,7, 150.5—151/754, 1,4487, 0,8949; $(C_2H_5)_3SiCH_2CH = CClCH_3$, 79, 218 — 220/754, 1,4650, 0,9063; $(CH_3)_3SiCH_2CH = C(CH_3)SiH(CH_3)_2$, 70, 175 — 175,5/761, 1,4480, 0,7975; $(CH_3)_3SiCH_2CH = C(CH_3)Si(CH_3)_3$, 69, 184,5 — 185/761, 1,4428, 0,7947. М. Ф.

25726. **Присоединение литийорганических соединений к винилтрифенил- и винилтриметилсиланам.** **Кейсон, Брукс** (The addition of organolithium compounds to vinyltriphenyl- and vinyltrimethyl-silanes. Cason Louis F., Brooks Houston G.), J. Organ. Chem., 1954, **19**, № 8, 1278—1282 (англ.)

Алкил- или ариллитиевые соединения при перемешивании в течение нескольких часов в эфир. р-ре, в атмосфере N_2 при 20°, присоединяются к винилтрифенилсилану (I), образуя промежуточное литиевое соединение (II): I + RLi → $(C_6H_5)_3SiCH(Li)CH_2R$ **II**, дающее после гидролиза соответствующий силан $(C_6H_5)_3SiCH_2CH_2R$ (где R — алкил или арил). Так р-ция с C_6H_5Li (**III**) при перемешивании (6 час.) дает 84% силана с т. пл. 146—148° (из C_3H_7OH); *н*-C_4H_9Li (**IV**) (44 часа) дает 67% силана с т. пл. 77—78° (из сп.); в р-ции I с CH_3Li (6 час.) было получено 60% неизменившегося I и небольшое кол-во маслообразного продукта, которое не удалось закристаллизовать. Р-ция I с *н*-C_3H_7Li (6 час.), повидимому, не прошла — вернулось 90% **I**. Р-ция I с *н*-$C_6H_{13}Li$ (18 час.) дала продукт, очистить который не удалось. Р-ции I с *n*-$CH_3C_6H_4Li$ (16 час.), с *o*-$CH_3 \cdot C_6H_4Li$ (6 час.), с α-$C_{10}H_7Li$ (10 час.) и с *n*-$(CH_3)_2 \cdot NC_6H_4Li$ (18 час.) дали соответственно 27, 17, 8 и 7% силанов с т. пл. 140—141°, 118—119°, 136—138° (из C_3H_7OH) и 153—154° (из бутилацетата). Резкое снижение выходов силанов в последних р-циях объясняется наличием пространственных затруднений. Для выяснения влияния заместителей силильной группы на р-цию присоединения были проведены р-ции **III** и **IV** с винилтриметилсиланом (V). **II** с **V** при нагревании (7 час.) дали 6,4% жидкого маслообразного силана с т. кип. 74—78°/3 *мм*, n_D^{20} 1,4867. **III** с **V** при нагревании (22 часа) дали 10% силана с т. кип. 76—94°/150 *мм*, n_D^{20} 1,4152. Р-ция **II** и **III** с **V** сопровождались образованием высококипящих фракций и вязких, смолистых продуктов в результате р-ций полимеризации, протекавших быстрее, чем р-ция присоединения. Попытки получения карбинола окислением **II**, а также р-ции **II** с бензальдегидом или бензоилхлоридом были неудачны так же, как и попытка карбоксилирования **II** с помощью твердой CO_2. Однако существование промежуточных литиевых соединений было показано карбоксилированием **II** (из **IV** и **I**), приводящих к трифенилсилилгептановой к-те, выходом 7%, т. пл. 138—139° (из петр. эф.). Литийорганич. соединения в тех же условиях к трехзамещенному аллилсилану не присоединяются. М. Ф.

25727. **Присоединение лития к α-триалкилсилилнафталинам.** **Чернышев Е. А., Кожевникова Л. Г.,** Докл. АН СССР, 1954, **98**, № 3, 419—422

Литий легко присоединяется к α-триметилсилилнафталину (I) и α-триэтилсилилнафталину (II) в положение 1,4 в незамещ. кольце нафталина при встряхивании в течение 30 час. в эфирно-бензольном р-ре (1 : 1), давая с 85% выходом 1,4-дилитий-5-триметилсилил-1,4-дигидронафталин (III) и 1,4-дилитий-5-триэтилсилил-1,4-дигидронафталин (IV). Исследованы синтетич. возможности **III** и **IV** в р-циях с $(CH_3)_3SiCl$ (**V**), $(C_2H_5)_3SiCl$ (**VI**), с уксусным (**VII**) и масляным (**VIII**) альдегидами, метилэтилкетоном (**IX**) и метилбутилкетоном (**X**). Р-ция **III** (полученного из 30 *г* **I**) с **V** (40 *г*) при встряхивании в течение 40 час., после разложения водой, отгонки эфира и разгонки дала 54% 1,4,5-*трис*-(триметилсилил)-1,4-дигидронафталина с т. кип. 150—153°/11 *мм*, n_D^{20} 1,5270, d_4^{20} 0,9521. Из **III** и **VI** в тех же условиях получено 64,6% 1-триэтилсилил-5-триметилсилил-1,4-дигидронафталина с т. кип. 203—207°/15 *мм*, n_D^{20} 1,5292, d_4^{20} 0,9454. Р-ция **IV** (полученного из 44 *г* **II**) с 52 *г* **VI** после отгонки эфира и нагревания смеси (5 час.), после обработки и разгонки дала 19,5% 1,5-*бис*-(триэтилсилил)-1,4-дигидронафталина с т. кип. 237—240°/4 *мм*, n_D^{20} 1,5438, d_4^{20} 0,9550. Р-ция **III** (полученного из 0,2 моля **I**) при добавлении с энергичным перемешиванием 0,4 моля **VII**, **VIII**, **IX** или **X** (1,5 часа) с последующим перемешиванием смеси (5 час., 30—40°), разложения водой, отделении и сушки эфирного слоя и разгонки дала R-алкилкарбинолы (где R = 5-триметилсилил-1,4-дигидронафтил): из **III** и **VII** 37% R-метилкарбинола с т. кип. 186—189°/5 *мм*, n_D^{20} 1,5658, d_4^{20} 1,0400; из **III** и **VIII** 38% R-пропилкарбинола с т. кип. 190—193°/4 *мм*, n_D^{20} 1,5473, d_4^{20} 0,9978; из **III** и **IX** 39% R-метилэтилкарбинола, с т. кип. 202—205°/4 *мм*, n_D^{20} 1,5479, d_4^{20} 1,0101; из **III** и **X** 46% R-метилбутилкарбинола с т. кип. 194—198°/4 *мм*, n_D^{20} 1,5388, d_4^{20} 0,9804; из **IV** и **VII**, **VIII**, **IX** или **X** в тех же условиях получены R′-алкилкарбинолы (где R′ = 5-триэтилсилил-1,4-дигидронафтил): из **IV** и **VII** 34% R′-метилкарбинола с т. кип. 198—202°/4 *мм*, n_D^{20} 1,5610, d_4^{20} 1,0303; из **IV** и **VIII** 47% R′-пропилкарбинола с т. кип. 194—196°/4 *мм*, n_D^{20} 1,5487, d_4^{20} 0,9942; из **IV** и **IX** 27% R′-метилэтилкарбинола с т. кип. 216—218°/4 *мм*, n_D^{20} 1,5472, d_4^{20} 1,0029; из **IV** и **X** 42% R′-метилбутилкарбинола с т. кип. 218—220°/2 *мм*, n_D^{20} 1,5392, d_4^{20} 0,9808. М. Ф.

25728. **Реакция триметил-(*n*-бромфенил)-силана с литийдиметиламидом.** **Гильман, Мелвин, Гудман** (The reaction of trimethyl-(*p*-brompheny-

nyl)-silane with lithium dimethylamide. Gilman Henry, Melvin H. W., Goodman Jack J.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, № 12, 3219—3220 (англ.)

При р-ции триметил-(*n*-бромфенил)-силана (I) с $(CH_3)_2NLi$ (II) в эфир. или эфирно-бензольном р-ре, наряду с образованием нормального триметил-(*n*-диметиламинофенил)-силана (III), наблюдается перегруппировка диметиламиногруппы в мета-положение с образованием триметил-(*м*-диметиламинофенил)-силана (IV). Так из 10 *г* I с II (полученным из 0,057 моля *н*-бутиллития и диметиламина) в эфир. р-ре, после 48 час. кипячения получено 82,4% III с т. кип. 73—76°/1 *мм*, n_D^{20} 1,5211, d_{20}^{20} 0,9103; пикрат, т. пл. 154—156° (из сп.). Из 16 *г* I с II (полученным из 0,082 моля *н*-бутиллития и диметиламина) после отгонки большей части эфира, замены его 65 *мл* чистого C_6H_6 и кипячения (108 час.) получено 90,2% III, n_D^{20} 1,5280, d_{20}^{20} 0,9194; пикрат, т. пл. 153—155° (из сп.). Из 45,8 *г* I с тем же кол-вом II при кипячении эфир. р-ра (48 час.) получено 24,9% IV с т. кип. 60—61°/0,4 *мм*, n_D^{25} 1,5324, d_4^{20} 0,9500. М. Ф.

25729. Образование тетраарилсиланов в реакциях металлических производных триарилсилила. II. Реакции с участием триарилсиланов. Брук, Гилман (The formation of tetraarylsilanes from the reactions of triarylsilylmetallic compounds. II. Reactions with triarylsilanes. Brook A. G., Gilman Henry), J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, № 9, 2333—2338 (англ.)

Изучены продукты р-ции Ar_3SiM (I), где M — металл, ($(C_6H_5)_3SiK$ (Iа), $(C_6H_5)_3SiNa$ (Iб), $(C_6H_5)_3SiLi$ (Iв), $(n\text{-}CH_3C_6H_4)_3SiK$ (Iг), $(o\text{-}CH_3C_6H_4)_3SiK$ (Iд) с триарилсиланами (II) ($(C_6H_5)_3SiH$ (IIа), $(n\text{-}CH_3C_6H_4)SiH$ (IIб), $(o\text{-}CH_3C_6H_4)_3SiH$ (IIв)). Из продуктов взаимодействия эквимолярных кол-в Iа с IIа выделены $(C_6H_5)_4Si$ (III), выход 55% (здесь и далее в процентах к общему кол-ву Si в исходных в-вах) и $(C_6H_5)_3SiOSi(C_6H_5)_3$ (IV), выход 12%; при гидролизе реакционной смеси выделяется H_2, полученные после гидролиза минер. продукты (видимо смесь SiO_2 с H_4SiO_4) содержат 31,5% общего кол-ва Si. При р-ции как Iа с IIб, так и Iг с IIа получены приблизительно одинаковые кол-ва смеси III и $(n\text{-}CH_3C_6H_4)_3SiC_6H_5$ (V). Следовательно, при р-ции происходит частично процесс металлирования, напр., Iа + IIб ⇄ IIа + Iг, и мигрирование арильных групп, напр., по схеме: Iа + IIа → III + Ar_2SiHK; IIа + + Ar_2SiHK → III + $ArSiH_2K$; IIа + $ArSiH_2K$ → III + + $SiH_3K \xrightarrow{H_2O} [SiH_4] \xrightarrow{H_2O} H_4SiO_4 + H_2$. В случае р-ции Iд и IIа выход III равен лишь 11%, при р-ции Iа с IIв III не образуется и 77% IIв остается без изменения, что объясняется пространственными затруднениями (ср. Gilman, Smart, J. Organ. Chem., 1951, 16, 424). I (M = K или Na) реагируют приблизительно одинаково, при р-ции же Iв с IIа образуется (наряду с небольшим кол-вом III $[(C_6H_5)_3Si]_2$(VI) и 63% IIа остается без изменения. К $LiAlH_4$ в 150 *мл* эфира постепенно прибавляют 16,8 *г* $(n\text{-}CH_3C_6H_4)_3SiCl$, смесь перемешивают 24 часа, выход IIб 77%, т. пл. 81—83° (из петр. эф.). Р-ция I с II проводилась 4 дня при ~20° при конц-ии 0,125 *M* I и II обычно в эфире, смесь Iа (из 0,01 моля VI и K или Na) и 0,02 моля IIа перемешивают 5 дней, прибавляют 100 *мл* «влажного» эфира, по прекращении выделения газа осадок отделяют и из него экстрагируют C_6H_6 (3 × × 100 *мл*) III, т. пл. 229—231°; из маточного р-ра после отгонки р-рителя и подкисления выделяют 1,05 *г* продукта, по ИК-спектру не содержит C_6H_5Si-группы, из остатка после отгонки р-рителя от первоначального эфирного р-ра экстрагируют петр. эфиром IV, т. пл. 223—225°. В аналогичном опыте (4 дня) после карбоксилирования получены (здесь и далее указаны выходы в %): III, 46, $(C_6H_5)_3SiOH$ (VII), 8, IIа, 12. В смеси эфира-C_6H_6 получены III, 50 и VII, 18, при р-ции в $CH_3 \cdot OCH_2CH_2OCH_3$ (VIII) выход III 36%. Из продуктов р-ции Iа и IIб после карбоксилирования извлекают петр. эфиром неочищ. $(n\text{-}CH_3C_6H_4)_3SiC_6H_5$ 16, т. пл. 173—182°; III, 14; неочищ. $(n\text{-}CH_3C_6H_4)_4Si$ (IX) 1,3, т. пл. 205—210°; обработкой упаренного маточного р-ра $C_5H_{10}NH$ и щелочью для превращения IIа в VII (Gilman, Dunn, J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 3404) получен VII, 5, т. пл. 148—150°. Из продуктов р-ции Iа и IIв выделены VII, 13,5; IV, 8; $(C_6H_5)_3SiCOOH$, 11, т. пл. 177—178°. Из продуктов взаимодействия Iг и IIа после карбоксилирования и отгонки эфира извлекают петр. эфиром V, 14,5, т. пл. 174—183°, и из остатка после промывания р-ром щелочи выделяют III, 12. При аналогичной р-ции Iд с IIа получены III, 11; IIв, 8; VII, 8. При р-ции Iб в VIII с IIа после гидролиза извлекают C_6H_6 III, 40, и из водн. слоя выделяют VII, 20. К Iв (из VI и избытка Li в VIII) и IIа после карбоксилирования и гидролиза из осадка выделен VI, 14, из водн. слоя VIII выделен непрореагировавший IIа (63% исходного). Iа не реагирует с IX, выделен 81% исходного IX и VII, 37. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1954, 12743. Я. К.

25730. Образование тетраарилсиланов в реакциях металлических производных триарилсилила. III. Реакция с участием триарилметанов. Брук, Гилман (The formation of tetraarylsilanes from the reactions of triarylsilylmetallic compounds. III Reactions with triarylmethanes. Brook A. G., Gilman Henry), J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, № 9, 2338—2342 (англ.)

При р-ции $(C_6H_5)_3SiK$ (Iа) с $(C_6H_5)_3CH$ (IIа) при мол. отношении 1 : 1 (40 мин., 35°) образуется $(C_6H_5)_3SiH$ (III) и $(C_6H_5)_3CK$, так как после действия CO_2 на смесь выделены $(C_6H_5)_3CCOOH$ (IV), выход 54% и III, выход 39%; получено также 26% исходного IIа, а также $(C_6H_5)_3SiOH$ (V), выход 37%, образовавшийся по схеме: Iа→$(C_6H_5)_3SiCOOH \xrightarrow{-CO}$ V. После перемешивания смеси Iа и IIа 4,5 дня при ~20° получены IV, выход 95%; III, выход 64%. При этом образуется также $(C_6H_5)_4Si$ (VI) в результате р-ции между Iа и III, выход 3%; при отношении Iа : IIа, равном 2,5, выход VI 26%, так как облегчается р-ция образовавшегося III с избытком Iа (см. сообщение II пред. реф.). Такое толкование подтверждается отсутствием р-ции между $(C_6H_5)_3CNa$ (VII) и III (0,94 : 1,3 дня, 25°), после карбоксилирования смеси выделены IV, выход 98% и 79% исходного III; при нагревании смеси (7 дней, 74°) образуется VI, выход 16%; главными продуктами р-ции являются $[(C_6H_5)_3Si]_2$ (VIII), выход 61%; IIа, выход 44%; IV, выход 33%. Образование VIII и VI объясняется обратимостью при повышенной т-ре процесса VII + III ⇄ ⇄ $(C_6H_5)_3SiNa$ (Iб) + IIа и дальнейшей р-цией по схеме: Iб + IIа → VIII + NaH + VI. Образование VIII наблюдается лишь в случае р-ции Iб с IIа и не происходит при нагревании III с $(C_6H_5)CLi$ (IX) или $(C_6H_5)_3CMgCl$ (X). Подобно IIа реагирует с Iа и $(n\text{-}CH_3C_6H_4)_3 \cdot CH$ (IIб). При замене Iа $(C_6H_5)_3SiLi$ или Iб не наблюдается при 25—75° образования VI, что соответствует отсутствию заметной р-ции между Iв и III в аналогичных условиях (см. часть II). К Iа (из 10 *г* VIII) прибавляют за 25 мин. р-р 9,4 *г* IIа в 100 *мл* эфира. Через 40 мин. к части темнокрасной суспензии прибавляют сухую CO_2, фильтруют, осадок обрабатывают водой, из водн. слоя экстрагируют эфиром V, т. пл. 149—151° (из петр. эф.); при подкислении водн. слоя выделяется IV, т. пл. 265—268°. Из эфирного фильтрата после отгонки в вакууме р-рителя и прибавления горячей смеси C_6H_6-петр. эфира при охлаждении выделяется IIа,

т. пл. 87—90° и по прибавлении петр. эфира загрязненный **V**, из фильтрата упариванием в вакууме, добавлением небольшого кол-ва петр. эфира и охлаждением выделяют **III**, т. пл. 42—45° (из петр. эф.). Остальную исходную реакционную смесь перемешивают еще ~12 час. при ~20° и затем нагревают 4 дня, прибавляют CO_2 и обрабатывают обычным образом; из остатка после прибавления воды выделен **VIII**, выход 7%, т. пл. 360—363° и **IV**, из эфирной вытяжки — **III**, т. кип. 154—156/1,3 *мм* и из остатка — **VI**. Из **Iа** и **IIа** (1 : 1; 4 дня, 74°, в $CH_3OCH_2CH_2OCH_3$ (**XI**) — C_6H_6) получены (здесь и далее указаны выходы в %): **VI** 7; **IV** 23; **V** 41; **IIа**, 26. Из **Iа** и **IIб** получены (приводятся выходы в % в двух вариантах: а) 2 : 1, в эфире, 4 дня, 25° и б) 1 : 1, в эфире и затем в C_6H_6 4 дня, 75°): **VI** 43 и 32, (n-$CH_3C_6H_4)_3CCOOH$ 10 и 3; **IIб**, 37 и 57; кроме того, в варианте (б) получены **V**, 11 и $(C_6H_5)_3SiOSi(C_6H_5)_3$, 6. Из **Iб** и **IIа** (1 : 1, в **XI**, 5 дней, 25°) получены **IV** 4; **V** 36; **III** 16; 77% исходного **IIа**. Из **Iв** и **IIа** (1,4 : 1, в **XI**-C_6H_6, 3 дня, 75°) получены **III** — 70 и 70% исходного **IIа**. 0,0658 моля **Iб** и 0,07 моля **III** в эфире перемешивают 3 дня при ~20° и после замены эфира бензолом 7 дней при 74°, прибавляют CO_2; осадок, промытый разб. р-ром щелочи, является **VIII**, при подкислении щел. р-ра выделяется **IV**; к бензольному фильтрату прибавляют эфир, к выпавшему осадку добавляют диоксан, отделяют **VIII**, общий выход 61%, при упаривании р-ра в диоксане и подкислении выделяется **IV**, общий выход 33%. Бензольно-эфирный фильтрат упаривают досуха и остаток промывают 50 *мл* нагретого петр. эфира, кристаллизацией из C_6H_6-петр. эфира выделен **VI**, выход 16%; из р-ра в петр. эфире получен **IIа**, выход 44%. К 0,02 моля **IIа** прибавляют 0,04 моля C_4H_9Li с 180 *мл* эфира, смесь нагревают 44 часа, добавляют 100 *мл* C_6H_6 0,02 моля **III**, еще 100 *мл* C_6H_6, перемешивают 24 часа при ~20°, отгоняют эфир и нагревают 3 дня при 75°, прибавляют CO_2, из продуктов р-ции выделены **IIа**, выход 36%; **V**, выход 6% и 85% исходного **III**. Я. К.

25731. Исследования в области синтеза и превращений кислородсодержащих кремнеорганических соединений. Сообщение 2. О взаимодействии диэтил- и дифенилсиландиолов с виниловыми эфирами. Ш о с т а к о в с к и й М. Ф., К о ч к и н Д. А., Р о г В. М., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, № 5, 953—955

При взаимодействии диэтилсиландиола (**I**) с винилбутиловым эфиром (**II**) получен дибутилдиэтилсиландиацеталь (**III**). Строение **III** подтверждено гидролизом. При р-ции дифенилсиландиола с **II** не удалось выделить соответствующего диацеталя. Смесь 12 *г* **I**, 50 *г* **II** и одной капли конц. HCl нагревают (60°, 1,5—2 часа). Спустя 12 час. нейтрализуют и после фракционирования получают **III**, выход 37%, т. кип. 127—129/5 *мм*, n_D^{20} 1,4270, d_4^{20} 0,9010. Сообщение I см. РЖХим, 1954, 23443. Р. Х.

25732. Исследование эфиров кремневой кислоты. II. О гидролизе этилсиликата. Гидролиз димера и тримера. Т а к а т а н и (珪酸エチルの研究. 第 2 報. エチルエステルの加水分解生成物について.(その 2),二量體及び三量體の加水分解生成物.高谷通), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1953, **74**, № 11, 890—892 (япон.)

Смесь 170 *г* $[(C_2H_5O)_3Si]_2O$ (**I**), т. кип. 97—98°/3 *мм*, d_{20} 1,002, n_D^{20} 1,3910, и 30 *г* 86,4%-ного спирта, содержащего 0,18% HCl, оставлена на 12 час. и затем фракционирована, получено 11 *г* **I**, 20 *г* фракции (**II**), т. кип. 110°/3 *мм*, n_D^{20} 1,008, и остаток. При перегонке **II** в вакууме получен циклич. тетрамер $[(C_2H_5O)_2SiO]_4$, т. кип. 138—140°/1,5 *мм*, т. пл. 12,5°, d_{20} 1,90946, n_D^{20} 1,4001. Молекулярная перегонка остатка в ранее описанном приборе (Breger Irving A. Chem. Abstrs, 1949, **43**, 1225c; Anal. Chem., 1948, **20**, 980—982) дала несколько фракций, содержащих 47,51—50,91% SiO_2; предполагается, что они содержат полициклич. силоксаны. $[(C_2H_5O)_3\equiv Si]_2Si(OC_2H_5)_2$, т. кип. 145—150°/4 *мм*, n_D^{20} 1,3950, при подобной обработке и перегонке дал фракцию, кипящую при 140—170°/1 *мм*, n_D^{20} 1,400—1,404.

Chem. Abstrs, 1955, 49, № 6, 3784g. O. Simamura

25733. Исследование эфиров кремневой кислоты. III. О гидролизе этилсиликата. Т а к а т а н и (珪酸エステルの研究. 第 3 報. エチルエステルの加水分解生成物について.(その 3) 四量體以上の生成物について. 高谷通), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1953, **74**, № 11, 892—894 (япон.)

Смешивают $Si(OC_2H_5)_4$ (2080 *г*), 450 *г* спирта, 90 *г* воды и 5 *г* конц. HCl. Через 12 час. удаляют спирт, $[(C_2H_5O)_3Si]_2O$ и $[(C_2H_5O)_3Si]_2Si(OC_2H_5)_2$; продукты из двух опытов соединены. Получено 750 *г* остатка, который при перегонке дал следующие фракции (указаны т. кип., n_D^{20}, выход; % SiO_2): 155—170°/0,5 *мм*, 1,399, 210 *г*,—, $[(C_2H_5O)_2SiO]_4+[(C_2H_5O)_3Si]_2Si(OC_2H_5)_2$; 170—190°/0,5 *мм*, 1,400, 120 *г*, 44,54; $[(C_2H_5O)_2SiO]_4$; 200—215/2 *мм*, 1,402, 52 *г*, 45,70; 215—235°/2 *мм*; 1,404; 50 *г*, 47,91; остаток —, —, 51,66%. Предполагается на основе анализа на SiO_2, что высококипящая фракция содержит полициклич. силоксаны. Гидролиз в условиях описанных ранее (Malatesta L., Gazz. chim. ital., 1948, **78**, 747—53, Chem. Abstrs, 1949, **43**, 5737) дает почти те же результаты, что приведены выше (в отличие от описанных Малатеста). Гидролиз 1 моля $(C_2H_5O)_4Si$ действием 1 моля воды приводит к подобным же результатам, тогда как гидролиз 1,5 или 2 молями воды дает вязкую жидкость, которая превращается в студень при нагревании.

Chem. Abstrs, 1955, 49, № 6, 3784. O. Simamura.

25734. Исследование эфиров кремневой кислоты. IV. Вязкость этилсиликата и его полимеров. Т а к а т а н и (珪酸エステルの研究. 第4 報. エチルシリケート及びその多量體の粘度について. 高谷通), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1953, **74**, № 12, 947—948 (япон.)

Вязкости и давление пара $(C_2H_5O)_4Si$, $[(C_2H_5O)_3Si]_2O$, $[(C_2H_5O)_3Si]_2Si(OC_2H_5)_2$ и $[(C_2H_5O)_2SiO]_4$ измерены при т-ре между 20 и 50° и вычислены энергия активации течения и теплота парообразования, равные 2320, 9360; 2580, 10600; 2800, 12200 и 3680, 12800 *кал/моль* соответственно.

Chem. Abstrs, 1955, 49, № 6, 3785a O. Simamura

25735. Исследование эфиров кремневой кислоты. V. Некоторые физические свойства силикатов алифатических спиртов. Т а к а т а н и (珪酸エステルの研究. 第 5 報. 脂肪族アルコールエステル類の二, 三の物理的性質について. 高谷通), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1953, **74**, № 12, 948—950 (япон.)

Метил-(**I**) и октилсиликаты (**II**) были получены из $SiCl_4$ и соответствующих спиртов. Изопропил-(**III**), бутил-(**IV**) и изоамилсиликат (**V**) были приготовлены алкоголизом **I** соответствующим спиртом. 450 *г изо*-C_3H_7OH, 303 *г* **I** и 0,1 *мл* $SiCl_4$ кипятят 3 часа и фракционируют, получено 120 *г* **III**, т. кип. 80—90°/5 *мм*, который был очищен 5-кратной перегонкой в вакууме. Для **I**, **III**, **IV**, **V** и **II** n_D^{20} равны 1,3688; 1,4002; 1,4128; 1,4178; 1,4382, d_{20} 1,032; 0,9056; 0,8993; 0,8848; 0,8815; d_{30} 1,020; 0,8964; 0,8908; 0,8767; 0,8743; d_{40} 1,008; 0,8873; 0,8815; 0,8683; 0,8676; d_{50} 0,9957; 0,8789; 0,8731; 0,8603;

0,8595; вязкость в *спуазах* при 20° 0,6404; 1,490; 2,055; 3,309; 10,02; при 30° 0,5644; 1,259; 1,717; 2,661; 7,344; при 40° 0,4957; 1,087; 1,456; 2,197; 5,608; при 50° 0,4522; 0,9478; 1,264; 1,870; 4,447; энергия активации течения в *кал/моль* 2270; 2840; 2900; 3590; 5110; теплота парообразования в *кал/моль* 8850; 11700; 13400; 14800, —, соответственно.

Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 6, 3785a. O. Simamura

25736. Расщепление некоторых эфиров галоидосиланами. Кумада, Хаттори (ハロゲンシランによるエーテルの開裂．熊田誠，服部弘），工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1953, **56**, № 4, 269—271 (япон.)

Эфир, тетрагидрофуран, тетрагидропиран и анизол обрабатывают при 180—190° в закрытом сосуде галоидосиланом [$(CH_3)_2BrSiH$, $SiBr_4$, $C_2H_5SiCl_3$ или $(CH_3)_3SiBr$] в присутствии HBr- или HCl-соли пиридина и получают с хорошим выходом соответствующие органич. галогениды: C_2H_5Br, $(CH_2)_4Br_2$, $(CH_2)_5Br_2$, $(CH_2)_4Cl_2$ или CH_3Br. Обсуждается механизм р-ции.

Chem. Abst., 1954, **48**, № 18, 10543. Katsuya Jhouye.

25737. Метилкремневые эфиры. Эфиры в «ряду превращений» кремнийорганических соединений. Андерсон, Фишер (Methylsilicon esters. Esters in an organosilicon «conversion series». Anderson Herbert H., Fischer Harry), J. Organ. Chem., 1954, **19**, № 8, 1296—1299 (англ.)

В «ряд превращений» кремнийорганич. соединений включена эфирная группа: $(CH_3)_3SiJ \rightarrow [(CH_3)_3Si]_2S \rightarrow$ $\rightarrow (CH_3)_3SiBr \rightarrow (CH_3)_3SiCN$ и $(CH_3)_3SiCl \rightarrow (CH_3)_3Si$-$CNS \rightarrow (CH_3)_3SiNCO \rightarrow [(CH_3)_3Si]_2O$ и $(CH_3)_3SiOCOCH_3 \rightarrow$ $\rightarrow (CH_3)_3SiF$ в связи с чем, окиси пришлось поменять местами с фторидами. При действии $AgOCOCH_3$ (I), $AgOCOC_2H_5$ (II), $AgOCOCF_3$ (III) все соединения в «ряду превращений», за исключением $(CH_3)_3SiF$, образуют при кипячении от 3 мин. до 2 час. и в большинстве случаев без р-рителя соответствующие метилкремневые эфиры. Р-циями $(CH_3)_3SiCl$ (IV), $(CH_3)_2SiCl_2$ (V) или CH_3SiCl_3 (VI) с I, II или III получены бесцветные метилкремневые эфиры. Из 5,4 *г* IV и 14,5 *г* III (нагревание 50 мин.) — 7 *г* $(CH_3)_3SiOCOCF_3$ с т. кип. 90,2°/760 *мм*, n^{20} 1,338, d_4^{20} 1,077; из 23 *г* II и 30 *г* IV (нагревание 40 мин.) — 12 *г* $(CH_3)_3SiOCOC_2H_5$ с т. кип. 124,8°/760 *мм*, n^{20} 1,396, d_4^{20} 0,877; из 8 *г* V и 30 *г* III (нагревание 1 час) получен $(CH_3)_2Si(OCOCF_3)_2$ (VII) с колич. выходом т. кип. 128,2°/760 *мм*, n^{20} 1,331, d_4^{20} 1,361; из 3,4 *г* VI и 21 *г* III (нагревание 2 часа) — 9 *г* $CH_3Si(OCOCF_3)_3$ с т. кип. 140°/760 *мм*, n^{20} 1,319, d_4^{20} 1,540; из 14 *г* V и 41 *г* II (нагревание 1,5 часа) — 18 *г* $(CH_3)_2Si(OCOC_2H_5)_2$ (VIII) с т. кип. 191,4°/760 *мм* и 80—82°/9 *мм*, n^{20} 1,415, d_4^{20} 1,011; из 3,1 *г* V и 12 *г* $Ag(OCOC_4H_9\text{-н})_2$ (нагревание 1 час) — 6 *г* $(CH_3)_2Si(OCOC_4H_9\text{-н})_2$ с т. кип. 233°/760 *мм* и 80—82°/1 *мм*, n^{20} 1,415, d_4^{20} 1,148; из 3 *г* VI и 12,3 *г* II в 18 *мл* CCl_4 (нагревание 30 мин.) — 4,3 *г* $CH_3Si(OCOC_2H_5)_2$ с т. кип. 239,5°/760 *мм* и 90—92°/1 *мм*, n^{20} 1,421, d_4^{20} 1,094. Следующие метилкремневые эфиры получены р-цией переэтерификации VII и VIII. Из 5,7 *г* VII и 3 *г* $CH_2ClCOOH$ (нагревание 20 мин.) — 3,49 *г* $(CH_3)_2Si(OCOCH_2Cl)_2$ с т. кип. 245°/760 *мм*, 98—99°/3 *мм*, n^{20} 1,305, d_4^{20} 1,453; из 3,3 *г* VII и 3,5 *г* Cl_3CCOOH (нагревание 75 мин.) — 3,85 *г* $(CH_3)_2Si(OCOCCl_3)_2$ с т. кип. 257°/760 *мм* и 102—104°/1 *мм*, n^{20} 1,472, d_4^{20} 1,495; из 6,65 *г* VIII и 6,5 *г* $CHCl_2COOH$ (нагревание 40 мин./70 *мм*) — 7,55 *г* $(CH_3)_2Si(OCOCHCl_2)_2$ с т. кип. 248°/760 *мм* и 94—96°/1 *мм*, n^{20} 1,460, d_4^{20} 1,376; из 4,45 *г* VIII и 4,15 *г* C_6H_5COOH (нагревание 1 час./70 *мм*) — 3 *г* $(CH_3)_2Si(OCOC_6H_5)_2$ с т. кип. 343°/760 *мм* и 150—152°/1 *мм*, n^{20} 1,539, d_4^{20} 1,148. Изучено равновесие системы: $2III + VIII \rightleftarrows 2II + VII$, имеющее место при соотношении VII : VIII = 40 мол. %: 60 мол. % $(CH_3)_3SiOCOCH_3$ не реагирует с AgJ, Ag_2S, AgBr, AgCl, незначительно реагируя с AgCN; $(CH_3)_3SiOCOCF_3$ не изменяется при нагревании 50 мин. с AgCNS, VII не изменяется при нагревании 1 час с AgNCO, $(C_2H_5)_3SiF$ 90 мин. с I и III, однако нагревание 3 часа $(C_2H_5)_3SiOCOCF_3$ с AgF дало 30% $(C_2H_5)_3SiF$. VIII после нагревания 2 часа с Ag_2O дает смесь, в основном, не изменившегося VIII и, вероятно, $[(CH_3)_2SiO]_n$ с пропионовой к-той или ее ангидридом. VII с Ag_2O после 40 мин. нагревания дает главным образом III и небольшое кол-во неизменившегося VII в смеси с $[(CH_3)_2SiO]_n \cdot (C_6H_5)_2SiH_2$ при нагревании 1 час с I, энергично выделяя H_2, образует $(C_6H_5)_2SiOCOCH_3)_2$ и полимеры $(C_6H_5)_2SiO$. М. Ф.

25738. Реакция гексахлордисилана с диэтиламином. Бредервелд, Тор, Ватерман (Reaction of hexachlorodisilane with diethylamine. Breederveld H., Thoor T. J. W. van, Waterman H. I.), Research, 1954, **7**, № 5, Suppl. S29—S30 (англ.)

При попытке замещения атомов Cl в гексахлордисилане на диэтиламиногруппы происходит разрыв связи Si — Si и образование смеси: ди-(диэтиламино)-дихлорсилана 34%, ди-(диэтиламино)-хлорсилана 45% и три-(диэтиламино)-хлорсилана 21% по р-ции, протекающей по S_N2 механизму: $Cl_3SiSiCl_3 + 7HN(C_2H_5)_2 \rightarrow Cl_2Si(NC_4H_{10})_2 + ClSiH(NC_4H_{10})_2 + 3HN(C_2H_5)_2 \cdot HCl$. Наличие пространственных затруднений в указанной р-ции показано также в р-ции $(NC_4H_{10})_3SiBr$ (I) с Na при нагревании до 150°: $I + Na \rightarrow (NC_4H_{10})_3Si \cdot (II) + NaBr$. Из-за пространственных затруднений здесь не имеет места димеризация радикалов II, а происходит отрыв H от р-рителя с образованием три-(диэтиламино)-силана: $II + RH \rightarrow R + (NC_4H_{10})_3SiH$. М. Ф.

25739. Алкиламино- и алкоксисилоксены. Каутский, Зибель (Alkylamino- und alkoxy-siloxene. Kautsky Hans, Siebel Hans Peter), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1953, **273**, № 3—5, 113—123 (нем.)

Описано получение дибромсилоксена (I) прибавлением 5—6 *г* Br_2 в 100 *мл* CS_2 к 2—3 *г* силоксена, суспендированного в 25 *мл* CS_2, при перемешивании и охлаждении. Описаны р-ции I с CH_3OH, C_2H_5OH, C_4H_9OH и $C_2H_5NH_2$, дающие соответственно диметоксисилоксен (II), диэтоксисилоксен (III), дибутоксисилоксен (IV) и димоноэтиламиносилоксен (V). Р-ции осуществлялись прибавлением спирта или амина в пиридине к I в атмосфере N_2. Компоненты р-ции охлаждались до 0° и содержали не более 0,01 — 0,03% воды. Р-ции проходили с разогреванием реакционной смеси и изменением светлой желто-зеленой окраски I до яркожелтой в III и оранжевой во II и V. Получающиеся димоноэтиламиносилоксен и диалкоксисилоксены чрезвычайно чувствительны к воде, переводящей их в кремневую к-ту. На воздухе они энергично окисляются, иногда с самовоспламенением. Р-ция V с CH_3COOH (влажность не более 0,05%) в пентане течет с изменением окраски реакционной смеси и образованием легко гидролизуемого диацетатосилоксена. Фотохим. р-ции IV и V проходят с отщеплением соответств. углеводородов — этана и бутана за счет алкоксигрупп. Приводятся предположения о механизме фотореакций. М. Ф.

25740. Реактивы и органометаллические комплексы германия. Бевиллар (Réactifs et complexes organo-métalliques du germanium. Bévillard

P i e r r e), C. r. Acad. sci., 1954, **239**, № 1, 59—61 (франц.)

При взаимодействии с диоксиазобензолом Ge^{4+} дает осадок фенолгерманиевой к-ты. Очищ. кристаллизацией из водноспирт. р-ров 3,4-диоксиазобензолгерманиевая к-та (I) представляет собой кристаллич. порошок с зеленым оттенком. I растворяют в спирте, действуют на р-р пиридином, отгоняют большую часть спирта и получают при охлаждении зеленые кристаллы состава $Ge(3,4\text{-}O_2C_6H_3N = NC_6H_5)_3H_2 \cdot 2C_5H_5N \cdot H_2O$. При действии NaOH на смесь р-ров 3,4-диоксиазобензолсульфоната Na и GeO_2 выделена соль $Ge(O_2C_6H_3N{=}{=}NC_6H_4SO_3Na)_3Na_2$. При взаимодействии сильно подкисленного спирт. р-ра диокси-3,4-фенилазотерфенила, описание синтеза которого приводится, выпадает сине-фиолетовый осадок, растворяющийся в нитробензоле с образованием красного р-ра. Эта р-ция позволяет открыть Ge^{4+} при конц-ии 1—2 *мг/л*. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 26251. Н. П.

25741. Галоидоацетаты и галоидопропионаты триэтилгермания. А н д е р с о н (Triethylgermanium haloacetates and halopropionates. A n d e r s o n H e r b e r t H.), J. Organ. Chem., 1955, **20**, № 7, 900—904 (англ.)

Реакциями R_3GeBr (I) с Ag-солями карбоновых к-т, $R_3GeOCOCH_3$ (II) с галоидозамещ. CH_3COOH и обменом по ур-нию $R_3GeOCOR' + HOCOR'' \rightleftarrows R_3GeOCOR'' + HOCOR'$ получены 14 эфиров триэтилгермания типа $R_3GeOCOR'$ ($R = C_2H_5$), из которых 12 содержат галоид или цианогруппу. Установлено, что способность гидролизоваться у галоидного атома в полученных соединениях уменьшается по ряду J>Br>Cl; фтор в этих соединениях не гидролизуется. Галоид в $R_3GeOCH_2CH_2X$ гидролизуется легче, чем в $R_3GeOCHXCH_3$. 2,83 *г* I и 3,5 *г* $AgOCOCHClCH_3$ в 8 *мл* CCl_4 нагреты 1 час; выход $R_3GeOCOCHClCH_3$ 3,13 *г*, т. кип. 235°/760 *мм*, 73—75°/1 *мм*. В аналогичных условиях выход $R_3GeOCOCH_2CH_2Cl$ 2,9 *г*, т. кип. 236°/760 *мм*, 74—75°/ 1 *мм*, 2,83 *г* I и 3,35 *г* C_4H_9COOAg дают в тех же условиях 2,76 *г* $R_3GeOCOC_4H_9$, т. кип. 230°/760 *мм*, 62—63°/1 *мм*. 2,55 *г* II и 1,53 *г* $BrCH_2CH_2COOH$ нагреты 10 мин; при 90°/150 *мм* отогнано 0,63 *г* CH_3COOH, при 85—86°/1 *мм* — 1,86 *г* $R_3GeOCOCH_2CH_2Br$. В аналогичных условиях выход $R_3GeOCOCHBrCH_3$ 1,6 *г*, т. кип. 74—75°/1 *мм*. В тех же условиях 2,55 *г* II и 2 *г* JCH_2CH_2COOH дают 3,4 *г* $R_3GeOCOCH_2CH_2J$. 2,55 *г* II и 0,84 *г* $CNCH_2COOH$ дают 2,2 *г* $R_3GeOCOCH_2CN$, т. кип. 98—99°/1 *мм*. 2,3 *г* $(R_3Ge)_2O$ и 1,5 *г* сухой $ClCH_2COOH$ нагреты 10 мин. при 100°, смесь охлаждена до 20°. После центрифугирования вода удалена, выход $R_3GeOCOCH_2Cl$ 3,4 *г*, т. кип. 234°/760 *мм*, 113—114°/6 *мм*. Аналогично получены с соответствующими к-тами $R_3GeOCOCHCl_2$, т. кип. 248°/760 *мм*, 105—106°/1 *мм*, и $R_3GeOCOCCl_3$, т. кип. 125—126°/3 *мм*; $R_3GeOCOCH_2Br$, т. кип. 244°/760 *мм*, 74—75°/1 *мм*; $R_3GeOCOCH_2J$, т. кип. 254/760 *мм*, 85—86°/1 *мм*; $R_3GeOCOC_2H_5$, т. кип. 205°/760 *мм*, 119—120°/50 *мм*; $R_3GeOCOC_3H_7$, т. кип. 221°/760 *мм*, 133—134°/47 *мм*. И. Б.

25742. Исследование по получению льюизита. I. О синтезе в присутствии катализатора полухлористой меди. А о я м а (ルイサイトの製造に關する研究．第1報．鹽化第一銅觸媒による合　成について．青山幸造), **有機合成化學協會誌**, Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem., Japan., 1953, **11**, № 9, 347—352 (япон.)

К 100 *г* Cu_2Cl_2, растворенной в 600 *мл* 25—30%-ной HCl, добавляют 10 *г* $AsCl_3$. Через смесь при перемешивании пропускают 20 *л* C_2H_2 при 30—40° со скоростью 30—40 *мл/мин*. Образовавшееся масло отделяют и после перегонки получают $ClCH{=}CHAsCl_2$ с выходом 85%. Процесс был успешно проведен на опытной установке.

Chem. Abstrs, 1954, 48, № 2, 566i; J. G. Yoshioka

25743. Исследование по получению льюизита. II. О вторичном арсине. А о я м а (ルイサイトの製造に關する研究．第2報．第二アルシンに就いて．青山幸造), **有機合成化學協會誌** Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem., Japan, 1953, **11**, № 10, 391—393 (япон.)

$(ClCH\text{-}CH)_2AsCl$ (I), являющийся побочным продуктом при получении $ClCH{=}CHAsCl_2$ (II), частично превращается в II при нагревании (2 часа, 150°) с 1,5-кратным, по отношению к вычисленному, кол-вом $AsCl_3$ и 2% рапсового масла как катализатора, в соответствии с ур-нием $(ClCH{=}CH)_2AsCl + AsCl_3 \rightleftarrows 2ClCH{=}CHAsCl_2$. Продукт р-ции является смесью I и II в отношении 30 : 70 (по весу)

Chem. Abstrs, 1954, 48, № 3, 1605b. J. G. Yoshioka

25744. Получение тетралинфосфиновой кислоты и полистиролфосфиновой кислоты. А к а с и, Х а н а б у с а, О д а (テトラリンホスホン酸及びポリスチロールホスホン酸の合成．明石博吉，英哲，小田良平), **工業化學雜誌**. Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1953, **56**, № 12, 970—971 (япон.)

0,4 моля тетралина при перемешивании добавляют к смеси 1,2 моля PCl_3 и 0,2 моля безводн. $AlCl_3$, нагревают 20 час. После удаления PCl_3 добавляют 0,2 моля $POCl_3$ для образования комплекса $AlCl_3$—$POCl_3$, который выпадает при добавлении петр. эфира. Желтое маслянистое в-во (41 *г*), полученное после отгонки р-рителя и отделения осадка, обрабатывают при охлаждении 150 *мл* CCl_4 и затем 28 *г* Br_2. После добавления 30 *г* безводн. CH_3OH и удаления CCl_4 и CH_3OH при перегонке в вакууме выделяют 20 *г* тетралина и 10 *г* метилового эфира тетралинфосфиновой к-ты. Добавление воды вместо CH_3OH дает тетралинфосфиновую к-ту. Эфир может быть использован как пластификатор. Полистиролфосфиновую к-ту (10,7 *г*) получают подобным же образом из 0,6 моля PCl_3, 0,1 моля $AlCl_3$ и 8%-ного р-ра 10 *г* полистирола в CCl_4. Эта смола может быть использована как катионообменник.

Chem. Abstrs, 1955, 49, № 11, 7535. Katsuya Inouye.

25745. О некоторых производных α-оксиалкилфосфиновых кислот. А л и м о в П. И., Ф е д о р о в а О. Н., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, № 5, 844—851

При взаимодействии хлорангидридов диэтил-(I), дипропил-, диизобутилфосфористых к-т с этиловыми эфирами α-оксиизопропил-(II), α-оксиэтил-, α-оксиизобутилфосфиновых к-т получены $(R)(R')C[OP(OR'')_2]\text{-}[PO(OC_2H_5)_2]$, где $R = R' = CH_3$, $R'' = C_2H_5$ (III); $R = H$, $R' = CH_3$, $R'' = C_2H_5$ (IV); $R = H$, $R' = CH_3$, $R'' = C_3H_7$ (V); $R = CH_3$, $R' = C_2H_5$, $R'' = C_3H_7$ (VI); $R = H$, $R' = CH_3$, $R'' =$ *изо*-C_4H_9 (VII); $R = R' = CH_3$, $R'' =$ *изо*-C_4H_9 (VIII). Действием серы на диалкил-(алкилдиэтилфосфон)фосфиты получены $(R)(R')C\text{-}[OP(S)(OR'')_2][PO(OC_2H_5)_2]$, где $R = R' = CH_3$, $R'' = C_2H_5$ (IX); $R = H$, $R' = CH_3$, $R'' = C_2H_5$ (X); $R = H$, $R' = CH_3$, $R'' = C_3H_7$ (XI); $R = CH_3$, $R' = C_2H_5$, $R'' = C_3H_7$ (XII); $R = H$, $R' = CH_3$, $R'' =$ *изо*-C_4H_9 (XIII). III и IV при действии C_2H_5J, C_3H_7Br и $BrCH_2COOC_2H_5$ претерпевают Арбузовскую перегруппировку. К р-ру 18,8 *г* II и 9,7 *г* триэтиламина в бензине при перемешивании прибавляют 15 *г* I, нагревают 1 час (50—60°), фильтруют и после разгонки получают III, выход 63,1%, т. кип. 106—107°/0,5 *мм*, n_D^{20} 1,4379, d_4^{20} 1,0752. Аналогично синтезируют (приводятся выход в %, т. кип. в °С/*мм*, n_D^{20}, d_4^{20}): IV, 78,12, 109—110/1, 1,4376, 1,0925; V, 50,49, 129—130/1, 1.4395, 1,0610; VI, 46,65, 136,5—138/1,5, 1,4435, 1,057; VII, 52,25, 128—128,5/1, 1,4372, 1,0345; VIII, 48,12, 126—127/1, 1,4390, 1,0277. 10 *г* IV, 1,06 *г* S и 10 *мл* C_6H_6 после кипячения и раз-

гонки дают **X**, выход 62,72%, т. кип. 145—146°/1 *мм*, n_D^{20} 1,4561, d_4^{20} 1,1526. Таким же образом получают (приводятся выход в %, т. кип. в °С/*мм*, n_D^{20}, d_4^{20}): **IX**, 56,7, 145—146/1,5, 1,4576, 1,1419; **XI**, 75,66, 156—157/1, 1,4550, 1,1166; **XII**, 36,7, 161—162/1, 1,4598, 1,1017; **XIII**, 65,26, 151—152,5/1, 1,4525, 1,0845. К 6 *г* **IV** при 120° прибавляют 3,1 *г* $BrCH_2COOC_2H_5$, нагревают 1 час (140—145°) и получают $(C_2H_5O)_2P$-(O)CH(CH_3) [OP(O) (OC_2H_5) ($CH_2COOC_2H_5$)] выход 54,5%, т. кип. 170—171,5°/1 *мм*, n_D^{20} 1,4425, d_4^{20} 1,1761. Аналогично получают $(C_2H_5O)_2$ P(O)C$(CH_3)_2$ [OP (O)-(OC_2H_5) ($CH_2COOC_2H_5$)], выход 47,56%, т. кип. 169—170,5°/1 *мм*, n_D^{20} 1,4450, d_4^{20} 1,1570. 7,9 *г* **IV** и 1 *мл* C_2H_5J нагревают 4 часа (134—140°) и получают $(C_2H_5O)_2$ P (O) CH (CH_3) [OP (O) (OC_2H_5) (C_2H_5)], выход 81%, т. кип. 141,5—143°/1 *мм*, n_D^{20} 1,4370, d_4^{20} 1,1295. Так же синтезированы: $(C_2H_5O)_2$ P (O) C $(CH_3)_2$ [OP (O)-(OC_2H_5) (C_2H_5)], выход 69,59%, т. кип. 140—141,5°/1 *мм* n_D^{20} 1,4392, d_4^{20} 1,1165; $(C_2H_5O)_2$ P (O) CH (CH_3) [OP (O)-(OC_3H_7) (C_3H_7)], выход 37,5% т. кип. 140—142°/0,5 *мм*, n_D^{20} 1,4388, d_4^{20} 1,0879. Р. Х.

25746. О полимеризации аллиловых эфиров алкиларилфосфиновых кислот. Камай Гильм, Кухтин В. А., Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 10, 1932—1935

Действием фенилдихлорфосфина (I) и *n*-хлорфенилдихлорфосфина на $CH_2 = CHCH_2OH$ (II) получены соответственно C_6H_5P $(OC_3H_5)_2$ (III), C_6H_5 (C_3H_5) P (O)-OC_3H_5 (IV) и *n*-ClC_6H_4P $(OC_3H_5)_2$ (V), *n*-ClC_6H_4-(C_3H_5) P (O) OC_3H_5 (VI). **III** реагирует с CH_2 = CH-CH_2Br (VII), CH_3J, C_2H_5J с образованием **IV**, C_6H_5 (CH_3) P (O) OC_3H_5 (VIII), C_6H_5 (C_2H_5) P (O) OC_3H_5 (IX). **V** реагирует с **VII** и CH_3J с образованием **VI** и *n*-ClC_6H_4(CH_3) P (O) OC_3H_5 (X). При полимеризации **III** и **V** (нагревание 60—100 час. при 70° с добавкой 1% перекиси бензоила) получены растворимые прозрачные липкие смолы со степенью полимеризации 2—3. К смеси 40 *г* **II**, 54 *г* пиридина и 300 *мл* абс. эфира при охлаждении и перемешивании прибавляют 60 *г* **I**, фильтруют и фракционируют, получают **III**, выход 42,6%, т. кип. 116—117°/3 *мм*, n_D^{20} 1,5240, d_0^{20} 1,0443, d_0^0 1,0620, и **IV**, выход 13,3%, т. кип. 131—132°/2 *мм*, n_D^{20} 1,5280, d_0^0 1,0971. Аналогично синтезированы **V**, выход 56,5%, т. кип. 126—127°/2 *мм*, n_D^{20} 1,5376, d_0^{20} 1,1490, d_0^0 1,1685, и **VI**, выход 6 *г*, т. кип. 148°/2 *мм*, n_D^{20} 1,5338, d_0^{20} 1,1203, d_0^0 1,2060. 29 *г* **III** и 10 *г* **VII** нагревают до 80° и спустя 20 мин. нагревают 2 часа при 100—110°, получают после разгонки **IV**, выход 20 *г*. Таким же образом получены: **VIII**, т. кип. 112—113°/1 *мм*, n_D^{20} 1,5208, d_0^{20} 1,1110; **IX**, т. кип. 124—125°/3 *мм*, n_D^{20} 1,5155, d_0^{20} 1,0854; **X**, т. кип. 129—130°/2 *мм*, n_D^{20} 1,5308, d_0^{20} 1,1960. Р. Х.

25747. Исследования в области непредельных фосфиновых кислот. Сообщение 10. Дитиоэфиры β-алкокси (фенокси) винилфосфиновой и β-алкокси (фенокси) винилтиофосфиновой кислот. Анисимов К. Н., Колобова Н. Е., Несмеянов А. Н., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, № 5, 823—826

Дитиоэфиры β-алкоксивинилфосфиновой ROCH = = CHR (O) $(SC_2H_5)_2$, где R = C_2H_5 (I), C_4H_9 (II), *изо*-C_4H_9 (III), C_6H_5 (IV) и β-алкоксивинилтиофосфиновой к-т R'OCH = CHP (S) $(SC_2H_5)_2$, где R' = C_2H_5 (V), *изо*-C_3H_7 (VI), *изо*-C_4H_9 (VII), C_6H_5 (VIII) синтезированы при взаимодействии хлорангидридов ROCH=CHP(O)Cl_2 и R'OCH = CHP (S) Cl_2 с C_2H_5SNa. Дитиофениловый эфир β-изобутоксивинилфосфиновой к-ты (IX) получен при р-ции *изо*-C_4H_9OCH = CHP (O) Cl_2 (X) с тиофенолом в среде пиридина. 11,85 *г* **X** прибавляют при перемешивании и охлаждении к C_2H_5SNa (из 2,3 *г* Na и 9 *г* C_2H_5SH в абс. эф.), отделяют эфирный слой, эфир отгоняют и после фракционирования получают **III**, выход 63%, т. кип. 145°/2 *мм*, n_D^{20} 1,5370, d_4^{20} 1,0961. Аналогично получают (приводятся выход %, т. кип. в °С/*мм*, n_D^{20}, d_4^{20}): **I**, 55,8, 135/2, 1,5475, 1,1366; **II**, 52, 154/2, 1,5544, 1,1410; **IV**, 9 *г*, 162/1, 1,5860, 1,1535; **V**, 65,9, 134/1, 1,5858, 1,1734; **VI**, 59,2, 136/2, 1,5672, 1,1198; **VII**, 60, 145/1, 1,5662, 1,1060; **VIII**, 47, 155/1, 1,6336, 1,3142. К смеси 150 *мл* C_6H_6, 7,2 *г* пиридина и 10 *г* тиофенола при перемешивании прибавляют р-р 10 *г* **X** в 10 *мл* C_6H_6. Спустя 12 час. фильтруют, фильтрат обрабатывают 3%-ным р-ром соды, сушат и получают после отгонки C_6H_6 **IX**, выход 60%, т. пл. 72—73° (из петр. эф.). Сообщение IX см. РЖХим, 1956, 16124. Р. Х.

25748. Исследования в области непредельных фосфиновых кислот. Сообщение 11. Полные эфиры β-алкоксиэтоксивинилфосфиновых кислот. Анисимов К. Н., Колобова Н. Е., Несмеянов А. Н., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, № 5, 827—833

При взаимодействии хлорангидридов β-метокси- (I), β-этокси-, β-бутоксиэтоксивинилфосфиновых к-т со спиртами R'OH, где R' = CH_3 (II), C_2H_5, C_3H_7, *изо*-C_3H_7, C_4H_9, *изо*-C_4H_9, CH_2 = $CHCH_2$, C_6H_{13}, C_7H_{15} и монометиловым и моноэтиловым эфирами этиленгликоля получены полные эфиры β-алкоксиэтоксивинилфосфиновых к-т $ROCH_2CH_2OCH$ = CHR (O) $(OR')_2$. К смеси 100 *мл* сухого C_6H_6, 8,5 *г* абс. **II** и 8 *г* пиридина при охлаждении и перемешивании постепенно прибавляют 10,85 *г* **I**. Спустя 12 час. фильтруют, нейтрализуют фильтрат 3%-ным р-ром соды, сушат и после фракционирования получают $CH_3OCH_2CH_2O$ CH = CHP (O)-$(OCH_3)_2$, выход 79%, т. кип. 124°/1 *мм*, n_D^{20} 1,4590, d_4^{20} 1,1747. Аналогично получены (приводятся значения R и R', выход в %, т. кип. в °С/*мм*, n_D^{20}, d_4^{20}): CH_3, C_2H_5, 76, 134/1, 1,4525, 1,1067; CH_3, C_3H_7, 88, 143/1, 1,4510, 1,0585; CH_3, *изо*-C_3H_7, 77, 134/2, 1,4469, 1,0529; CH_3, C_4H_9, 75, 153/1, 1,4518, 1,0354; CH_3, *изо*-C_4H_9, 77, 148/1, 1,4500, 1,0341; CH_3, $CH_2CH = CH_2$, 80, 160/2, 1,4789, 1,1082; CH_3, C_6H_{13}, 80, 180/1, 1,4540, 1,0004; CH_3, C_7H_{15}, 62, 190/1, 1,4562, 0,9845; CH_3, $CH_2CH_2OCH_3$, 70, 171/1, 1,4620, 1,1467; CH_3, $C_2H_5OCH_2CH_2$, 76, 175/1, 1,4570, 1,1088; C_2H_5, CH_3, 76, 126/2, 1,4528, 1,1429; C_2H_5, C_2H_5, 78, 133,5/2, 1,4512, 1,0812; C_2H_5, C_3H_7, 80, 140/2, 1,4510, 1,0470; C_2H_5, *изо*-C_3H_7, 72, 125/2, 1,4452, 1,0341; C_2H_5, *изо*-C_4H_9, 82, 143/2, 1,4492, 1,0159; C_2H_5, CH_2 = $CHCH_2$, 77, 138,5/2, 1,4702, 1,0854; C_2H_5, C_7H_{15}, 88, 200/1, 1,4546, 0,9745; C_2H_5, $CH_3OCH_2CH_2$, 84, 163/1, 1,4602, 1,1279; C_2H_5, $C_2HOCH_2CH_2$, 86, 180/1, 1,4546, 1,0917; C_4H_9, CH_3, 77, 132/1, 1,4565, 1,1100, C_4H_9, C_2H_5, 79, 155/2, 1,4519, 1,0815; C_4H_9, C_3H_7, 83, 163/2, 1,4529, 1,0199; C_4H_9, C_4H_9, 88, 180/2, 1,4532, 1,0008; C_4H_9, *изо*-C_4H_9, 83, 172/2, 1,4512, 1,0002; C_4H_9, CH_2 = = $CHCH_2$, 71, 152/1, 1,4860, 1,0530; C_4H_9, C_6H_{13}, 85, 202/2, 1,4550, 0,9794, C_4H_9, C_7H_{15}, 89, 207/1, 1,4553 0,9644; C_4H_9, $C_2H_5OCH_2CH_2$, 87, 193/2, 1,4561, 1,0643. Р. Х

25749. Химия сультонов. II. Алкилирование металлорганических и родственных соединений с помощью сультонов. Трус, Хоргер (The chemistry of sultones. II. Alkylations of organometallic and related compounds by sultones. Truce William E., Hoerger Fred D.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 9, 2496—2500 (англ.)

Для установления структуры замещ. алкансульфонатов, получаемых взаимодействием сультонов с нуклеофильными реагентами, изучалась р-ция алкилирования 4-оксибутансультоном (I) C_2H_5ONa (II), $C_6H_5SO_2Na$ (III), $C_6H_5C{\equiv}CNa$ (IV,) C_4H_9Li (V), натриевых производных малонового (VI) и ацетоуксусного эфиров (VII), дибензоилметана (VIII). Алкилирование C_6H_5-$MgBr$(IX) привело к смеси $[Br(CH_2)_4SO_3]_2Mg$ (X) и $[C_6H_5(CH_2)_4SO_3]_2Mg$ (XI); алкилированием 2-*о*-оксифенилэтансультоном (XII) IX получили 2-(β-фенилсульфонилэтил)-фенол (XIII). Полученные сульфонаты идентифицировали в виде солей *n*-хлор-S-бензилтиурония. К р-ру II (из 2,3 *г* Na и 75 *мл* сп.) прибавили 13,6 *г* I, нагрели 46 час., добавили 150 *мл* эфира. Выход C_2H_5O-$(CH_2)_4SO_3Na$ (XIV) 91%, *n*-хлор-S-бензилтиурониевая соль, т. пл. 113—114,5°. Взаимодействием II с $Br(CH_2)_4Cl$ выделили 50% $C_2H_5O(CH_2)_4Cl$ (XV), т. кип. 39—41°/ *мм*, n_D^{20} 1,4258. Смесь 20 *г* XV, 38 *г* Na_2SO_3, 130 *мл* воды кипятили 20 час., упарили, остаток извлекли 300 *мл* абс. спирта; выход XIV 47%. Р-р 20 *г* дигидрата III, 140 *мл* диметилформамида, 13,6 *г* I нагрели 24 часа. После удаления диметилформамида осадок промывали эфиром, растворили в воде, выделили 53% $C_6H_5SO_2(CH_2)_4SO_3Na$ (XVI), S-бензилтиурониевая соль, т. пл. 149—150° (из сп.). 30 *г* III, 76 *г* $Cl(CH_2)_4Cl$, 200 *мл* 95%-ного спирта кипятили 20 час. Маслянистый остаток (после фильтрования и удаления спирта) вылили в воду. Эфиром извлекли 41% $C_6H_5SO_2(CH_2)_4Cl$ (XVII), т. кип. 189—192°/3 *мм*, т. пл. 55,5—57° (бзл.-петр. эф.). Смесь 8 *г* XVII, 13,4 *г* K_2SO_3, 20 *мл* воды, 60 *мл* этиленгликоля кипятили 65 час., упарили; выделили 10,5 *г* $C_6H_5SO_2(CH_2)_4SO_3K$ (XVIII); S-бензилтиурониевая соль, т. пл. 149—150°. К суспензии IV (из 2,3 *г* Na, 20,4 *г* фенилацетилена, 150 *мл* эфира) прибавили по каплям 13,6 *г* I, 200 *мл* толуола, эфир отогнали, остаток кипятили 18 час., получили 60% $C_6H_5C \equiv C(CH_2)_4SO_3Na$ (XIX); *n*-хлор-S-бензилтиурониевая соль, т. пл. 151—153°. Р-р 1,65 *г* XIX в 80 *мл* 50%-ного спирта восстановили в присутствии скелетного Ni (20°). Выделили 84% *n*-хлор-S-бензилтиурониевой соли 6-фенил-1-гексансульфоната, т. пл. 152—153,5°. После 21 часа нагревания смеси 18,5 *г* 6-фенил-1-бромгексана, 29,1 *г* Na_2SO_3, 190 *мл* воды получили 86% $C_6H_5(CH_2)_6SO_3Na$ (XX); S-бензилтиурониевая соль, т. пл. 114—115,5° (из сп.). К эфир. р-ру $MgBr_2$ (из 1,24 *г* Mg, 8 *г* Br_2, 60 *мл* эфира) прибавили по каплям 13,6 *г* I. После кипячения 2 часа выделили 79% X; *n*-хлор-S-бензилтиурониевая соль, т. пл. 129—130° (из сп.). Водн. р-р 4,56 *г* X обработали Na_2CO_3, отфильтровали, упарили, добавили конц. HCl, NaCl удалили, остаток фракционировали. Выделили 46% I т. кип. 126—128°/4 *мм*, аддукт с пиридином, т. пл. 234—235°. К р-ру IX (из 1,22 *г* Mg, 7,9 *г* C_6H_5Br, 100 *мл* эфира) прибавили по каплям 13,6 *г* I. Смесь нагревали 2 часа, добавили (через сутки) 150 *мл* воды с 5 *мл* HCl. Из эфирного слоя выделили 0,5 *г* дифенила, из водн. 90% смеси X и XI. Обработкой (аналогично предыдущему) 9,12 *г* смеси получили 2,7 *г* I, т. кип. 129—134°/5 *мм*. С удвоенным кол-вом I и IX получили 32% XI, идентифицированного в виде $C_6H_5(CH_2)_4SO_2NH_2$ (XXI) и *n*-хлор-S-бензилтиурониевой соли, т. пл. 138—139°. Р-цией IX (из 2,44 *г* Mg, 15,7 *г* C_6H_5Br) с 13,6 *г* I получили 40 *г* смеси сульфонатов и $MgBr_2$. Из 22 *г* смеси выделили 27% $C_6H_5(CH_2)_4SO_3Na$, идентифицированного в виде XXI и *n*-хлор-S-бензилтиуронийпроизводных; из 18 *г* смеси выделили 1,142 *г* I. К р-ру IX (из 0,85 *г* Mg 7,85 *г* C_6H_5Br, 45 *мл* эфира) добавили р-р 1,84 *г* XII и 45 *мл* C_6H_6. После кипячения 4,5 часа смесь гидролизовали, отделили маслянистый слой. Эфиром выделили (из бензольного р-ра) 1,3 *г* XIII, т. пл. 115,5—117°. К р-ру V (из 1,72 *г* Li; 13,7 *г* *н*-C_4H_9Br) прибавили по каплям 9,52 *г* I, после перемешивания 6 час. отделили сульфонат. Эфиром выделили 68% $CH_3(CH_2)_7SO_3Li$ (XXII); *n*-хлор-S-бензилтиурониевая соль, т. пл. 117—118,5°; из 1-бромоктана и Na_2SO_3 получили 90% $CH_3(CH_2)_7$-$\cdot SO_3Na$; *n*-хлор-S-бензилтиурониевая соль, т. пл. 117—118,5° (из сп.). К р-ру VI (из 2,3 *г* Na, 60 *мл* сп. и 24 *г* малонового эфира) добавили 13,6 *г* I. После кипячения 18 час. прибавили 100 *мл* C_6H_6, получено 95% 5,5-дикарбэтокси-1-пентансульфоната натрия (XXIII); *n*-хлор-S-бензилтиурониевая соль, т. пл. 93,5—94,5° (из сп.). К р-ру VI (из 4,6 *г* Na, 120 *мл* спирта и 48 *г* малонового эфира) прибавили 86 *г* $Br(CH_2)_4Br$. Кипятили (до нейтр. р-ции) и вылили в воду. Эфиром извлекли 28% 4-бромбутилмалонового эфира (XXIV), т. кип. 92—94°/2 *мм*. Смесь 15 *г* XXIV, 24,1 *г* Na_2SO_3, 150 *мл* воды кипятили 70 час., извлекли эфиром 6,2 *г* XXIV. Водн. слой упарили, из остатка извлекли 43% XXIII. Аналогичным способом из малонового эфира и 4-окси-1-пентансультона получили 93% 4-метил-5,5-дикарбэтокси-1-пентансульфоната натрия (XXV); *n*-хлор-S-бензилтиурониевая соль, т. пл. 98—100° (из сп.). Р-р VII (из 2,3 *г* Na, 60 *мл* сп., 13 *г* ацетоуксусного эфира) и 13,6 *г* I кипятили 20 час., охладили, добавили эфир, отфильтровали, высушили. Выделили 82% карбэтокси-6-оксогептансульфоната натрия (XXVI). Р-р 11,5 *г* XXVI в 50 *мл* 25%-ной H_2SO_4 кипятили 8 час., нейтрализовали, упарили, экстрагировали спиртом. Выделили 7,1 *г* 6-оксо-1-гептансульфоната натрия (XXVII); *n*-хлор-S-бензилтиурониевая соль, т. пл. 93—95° (из сп.). К р-ру VII (из 5,75 *г* Na, 190 *мл* сп. и 58,5 *г* ацетоуксусного эфира) прибавили 80 *г* $Br(CH_2)_4Cl$. Кипятили 1,5 часа, отогнали спирт, остаток растворили в воде. Эфиром извлекли 22% α-(4-хлорбутил)-ацетоуксусного эфира), (XXVIII), т. кип. 117—119°/2 *мм*, n_D^{25} 1,4523. Смесь 9 *г* XXVIII, 67 *мл* 10%-ной H_2SO_4 кипятили 5,5 часа. Эфиром извлекли 3,6 *г* XXVIII и 48% 7-хлор-2-гептанона (XXIX), т. кип. 92—102°, n_D^{30} 1,4420; семикарбазон т. пл. 112—114,5°. Из смеси 1 *г* XXIX, 2,5 *г* Na_2SO_3, 15 *мл* воды после кипячения 24 часа выделили 0,8 *г* XXVII. К р-ру 15,7 *г* VIII в 200 *мл* спирта добавили II (из 1,54 *г* Na и 50 *мл* сп.), 9,11 *г* I, кипятили 20 час., добавили 200 *мл* эфира. Получили 54%, 5,5-дибензоил-1-пентансульфоната натрия (XXX). Кипятили 3 часа р-р 6,38 *г* XXX, 1,34 *г* NaOH, 50 *мл* воды. Эфиром извлекли (после подкисления) C_6H_5-$\cdot COOH$, из водн. р-ра выделили 50% 5-бензоил-1-пентансульфоната натрия (XXXI); *n*-хлор-S-бензилтиурониевая соль, т. пл. 150—151,5°. Расщеплением NaOH 6,8 *г* XXX с последующим восстановлением выделили 1,5 *г* XX. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 12857. А. Д.

25750. Синтезы фторсодержащих алкилсиланов. **Пирс, Мак-Би, Клайн** (The synthesis of fluorine-containing organosilanes. Pierce O. R., McBee E. T., Cline R. E.), J. Amer. Chem. Soc., 1953, 75, № 22, 5618—5620 (англ.)

Медленным прибавлением RMgBr (где R = CF_2—$CF_2CH_2CH_2$—) к эфирному р-ру $SiCl_4$ или $Si(OC_2H_5)_4$ в атмосфере N_2 при т-ре кипения реакционной смеси были получены фторсодержащие кремнийорганич. соединения, содержащие перфторгруппу, отделенную от атома Si этиленовой группой: 47% хлорсилана R_3SiCl (I) с т. кип. 133—134°/15 *мм* и т. пл. 34—35°; 10% силана R_4Si с т. кип. 71—72°/25 *мм*; 20% триэтоксисилана $RSi(OC_2H_5)_3$ с т. кип. 92,5—93°/25 *мм*; 25% диэтоксисилана $R_2Si(OC_2H_5)_2$ (II) с т. кип. 117,5—118°/25 *мм*. RBr с выходом до 85% был получен из CF_3—CF_2—CF_2—CHOH—CH_3 дегидратацией последнего с P_2O_5 и присоединением HBr против правила Марковникова к $CF_3CF_2CF_2CH = CH_2$ (III) при 120—140° в присутствии катализатора

из 75% активированного угля и 25% $CaSO_4$. Гидролизом 46,8 *г* I получено 19,3 *г* силанола — R_3SiOH (IV) с т. кип. 151—153°, n_D^{20} 1,3378. Гидролизом 13,4 *г* II получено 6,7 *г* силандиола $R_2Si(OH)_2$ с т. пл. 64,5—65° (из $CHCl_3$). Нагреванием 8,7 *г* IV с CH_3OH и HCl и фракционированием при 22 *мм* был получен исходный продукт и твердый остаток, которые нагревали 64 часа с 20 *мл* лед. CH_3COOH и 5 *мл* HCl. В результате получено 2,9 *г* дисилоксана $R_3SiOSiR_3$ с т. пл. 66,5—67° (из лигр., $CHCl_3$). Получены также: с выходом 48% $CF_3CF_2CHBrCH_2Br$ присоединением Br_2 III при 200° с тем же катализатором, т. кип. 140—141°, n_D^{20} 1,3874 и эфир $ROCOCH_3$ с т. кип. 137—137,5°, n_D^{20} 1,3276. Выход 35% при кипячении RBr с CH_3COONa в р-ре CH_3COOH в течение 86 час. М. Ф.

25751. Синтез и биологические свойства диарилтрифторметилкарбинолов. Калушинер, Рейтер, Бергман (Synthesis and biological properties of diaryl-(trifluoromethyl)-carbinols. Kaluszyner A., Reuter G., Bergmann Ernst D.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 15, 4164—4168 (англ.)

Диарилперфторалкилкарбинолы (I) были получены в эфир. р-ре р-цией различных ArMgX и эфиров перфторкарбоновых к-т (II—IV).

$$RCOOR'(II-IV) \xrightarrow{R''MgX} R''_2C(OH)R\ (V-XIV) \rightarrow R''_2CHR\ (XV-XXI)$$

II $R = CF_3$, $R' = C_2H_5$; III $R = C_2F_5$, $R' = C_2H_5$, IV $R = C_3F_7$, $R' = C_2H_5$; V, XV $R = CF_3$, $R'' = C_6H_5$; VI, XVI $R = CF_3$, $R'' = CH_3C_6H_4$; VII, XVII $R = CF_3$, $R'' = CH_3OC_6H_4$; VIII, XVIII $R = CF_3$, $R'' = C_2H_5OC_6H_4$; XI $R = CF_3$, $R'' = FC_6H_4$; X, XIX $R = CF_3$, $R'' = ClC_6H_4$; XI, XX $R = CF_3$, $R'' = BrC_6H_4$; XII $R = C_2F_5$, $R'' = C_6H_5$; XIII, XXI $R = C_2F_5$, $R'' = ClC_6H_4$; XIV $R = C_3F_7$, $R'' = ClC_6H_4$

Исследованы некоторые хим. и биологич. свойства I. Так из II были получены: (V) выход 70%, т. кип. 117—119°/3 *мм*, т. пл. 74,5—75° (из петр. эф.); ацетильное производное, выход 60%, т. кип. 141°/3 *мм*, т. пл. 96° (из сп.-петр. эф.), пропионат, выход 77%, т. кип. 136—138°/3 *мм*, n_D^{15} 15104; (VI), выход 61% (синтез проводился в толуоле), т. кип. 130—135°/2 *мм*, т. пл. 61—62° (из лигр.) ацетильное производное, т. кип. 150—152°/1,5 *мм*, т. пл. 59—60° (из петр. эф.); (VII), выход 45%, т. пл. 75,5—76,5° (из сп.); (VIII), выход 47%, т. пл. 46—48°, n^{1D} 1,5360 (переохлажден.); (IX), выход 24%, т. кип. 111—114°/3 *мм*, n_D^{15} 1,5104; (X), выход 53% (синтез проводился в толуоле), т. кип. 150—160°/2,5 *мм*, n_D^{30} 1,5510, d_4^{30} 1,4360; ацетильное производное, выход 74%, т. пл. 69,5—70° (из CH_3COOH-сп.); (XI), выход 46%, т. кип. 186—190°/5 *мм*, n_D^{30} 1,5750, d_4^{30} 1,7600; ацетильное производное, выход 74%, т. кип. 185—200°/5,5 *мм*, т. пл. 74,5—75° (из CH_3COOH-сп.). Из III были получены (XII), выход 46%, т. кип. 114°/1,2 *мм*, т. пл. 83° (из петр. эф.) и (XIII), выход 54%, т. кип. 165—175°/4 *мм*, n_D^{25} 1,5270, d_4^{20} 1,4700, УФ-спектр 227,5 (4,30), 260,0 (3,37), а из IV получен (XIV), выход 55%, т. кип. 165—175°/5—6 *мм*, n_D^{22} 1,5072, d_{22}^{22} 1,51. Из-за близких т-р кипения I и соответствующих диарилов в ряде случаев выделение чистых препаратов осуществлялось на хроматографич. колонке. Отсутствие водородной связи для большинства соединений типа I (водородная связь обнаружена только для конц. р-ров VII, VIII и X) авторы трактуют как доказательство того, что атом водорода гидроксильной группы находится внутри угла, образованного фенильными радикалами. Приведены данные исследования ИК- и УФ-спектров I. Авторы также отмечают необычную стабильность OH-группы I. Так восстановление I до соответствующих производных метана может быть осуществлено лишь в результате многочасовой обработки I смесью красного P и J_2. Таким образом, из V—VIII, X, XI и XIII были получены соответственно (XV—XVIII, XIX, XX и XXI) (приведены выход в %, т. кип. °C/*мм*, т. пл. в °C): XV, 50, 115/8, 19—20 (из лигр.), n_D^{20} 1,5230; XVI, 143—148/5, 37,5—38 (из петр. эф.); XVII, 165—175/2, 48—48,5 (из разб. сп.); XVIII, —, 195—200/6, —, n_D^{18} 1,5272; XIX, 82, 166/10, 44,5—45,5 (из лигр. CH_3OH); XX, 75, 175—185/10, 53—54 (из CH_3OH-лигр.) и XXI 53, —, —, n_D^{20} 1,5057, d_{20}^{20} 1,29. Получение ацильных производных осуществлялось путем многочасового нагревания I с соответствующим ангидридом в присутствии конц. H_2SO_4. При исследовании свойств V было проведено нитрование его конц. HNO_3 в $CHCl_3$, в результате чего получено *п*-нитропроизводное, [т. пл. 116° (из CH_3COOH), ИК-спектр 810 *см*$^{-1}$, УФ-спектр 2610 A (4,24)], выделение которого проводилось путем предварительного перевода неочищ. продукта в ацетильное производное, т. пл. 148—150° (из сп.) с последующим омылением последнего KOH. Обладающий наибольшей инсектицидной активностью X получался и иным путем: при пропускании CF_3COCl в смесь ClC_6H_5 и $AlCl_3$ в CS_2, с последующим разложением продуктов р-ции HCl был получен $ClC_6H_4COCF_3$ (выход 19%, т. кип. 180—183°, т. пл. 26°, 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 111° (из сп.), который с ClC_6H_4MgBr превращался в X, выход 15%, а с помощью $Al[OCH(CH_3)_2]_3$ восстанавливался до $ClC_6H_4CH(OH)CF_3$, выход 76%, т. кип. 117—118°/ 25 *мм*, n_D^{19} 1,4827, d_{19}^{19} 1,410. Синтезированные I уступают по инсектицидной активности ДДТ и гексахлорану, но оказываются хорошими синергетиками последних. Особенно высокой активностью обладает X. Р. С.

25752. Синтез меченного тритием иодистого метила и акрифлавина. Смит, Уилзбак, Браун (The synthesis of tritium-labeled methyl iodide and acriflavine. Smith N. H., Wilzbach K. E., Brown W. G.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 4, 1033—1035 (англ.)

С использованием водородно-тритиевой смеси синтезирован меченный T иодистый метил (I) и акрифлавин—хлористый 10-(метил — *t*) - 3,6-диаминоакридиний (II) по схеме $LiBH_4 \rightarrow LiBH_4$—*t*(III) → $LiB(OCH_3$—*t*$)_4$ (IV)→ →II → иодметилат — *t* 3,6-диацетиламиноакридина (V)→ →II. 0,113 *г* $LiBH_4$ и 18,28 *мл* H_2, содержащего 644 *мкюри* T_2, выдерживают 96 час. при 200°, получают III, содержащий 89% T, находившегося в газе. III растворяют в 10 *мл* тетрагидрофурана, р-р замораживают и прибавляют 0,629 *г* метилформиата. Постепенно нагревают, после 30 мин. при 0° и 1 час при 20° и удаляют р-ритель в вакууме. Остаток обрабатывают 25 *мл* HJ 2 часа при 90° в токе He (30 *мл/мин.*). Унесенный I улавливают при охлаждении жидким N_2. Нагревая I в вакууме до —63° освобождаются от летучих примесей. Выход I на $LiBH_4$ 78%. 15,43 ммоля 3,6-диацетиламиноакридина (VI) и 19,53 ммоля I нагревают в запаянном сосуде 48 час. при 110°. удаляют в вакууме летучие в-ва, получают V, выход 98,4%. Избыток II используют вторично. 8,323 *г* V растворяют в 450 *мл* горячей HCl (1 : 10) в токе N_2 и осаждают хлоргидрат II прибавлением 550 *мл* конц. HCl при охлажд., выход 89% (на VI), 61,4% (на $LiBH_4$); пикрат, т. пл. 245—246°. А. Г.

25753. Спектрофотометрическое определение барбитуратов и распределение веронала в организме. Сообщение II. Синтез веронала-(2-C[14]). Гольдшмидт, Вер (Die spektrophotometrische Bestimmung von Barbituraten und die Verteilung von Vero-

nal im Organismus. II. Mitteilung. Synthese von Veronal-[2-^{14}C]. Goldschmidt Stefan, Wehr Rudolf), Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem., 1955, **301**, № 1—2, 107—108 (нем.)

Веронал-(2-C^{14}) (I) синтезирован из дибутилового эфира диэтилмалоновой к-ты (II) и мочевины-(C^{14}) (III). В р-р 15 ммолей Na при ~100° в 7 *мл* *н*-бутанола вносят 5 ммолей III (40% с уд. активностью 0,7 *мкюри*/*ммоль* и 60% неактивной) и затем 10 ммолей II, нагревают 7 час. при 100°, охлаждают, осадок отделяют, вносят в 3 *мл* воды, водн. р-р прибавляют к 1,4 *мл* конц. HCl и 6 *мл* воды; после охлаждения отделяют I, выход 75%. После дополнительного упаривания маточных р-ров и экстракции $CHCl_3$ общий выход I 78,5%, уд. активность 0,28 *мкюри*/*моль*. При удвоении кол-в исходных в-в общий выход повышается до 87—89%, Сообщение I см. РЖХим, 1954, 18177. Н. Р.

25754 Д. Действие серы в присутствии $AlCl_3$ на бензол и ряд его производных. Лалезари (L'action du soufre en présence du chlorure d'aluminium sur le bénzène et plusieurs de ses dérivés. Lalezari Iradj. Thèse Doct. d'Université soutenue devant la Faculté de Pharmacie, Paris, 1953), Ann. Univ. Paris, 1954, **24**, № 2, 310—311 (франц.)

Изучено действие S на бензол (I), бромбензол (II), иодбензол (III), бензонитрил (IV), фенилтиоцианат (V) в присутствии $AlCl_3$. Взаимодействие S и I при ~20° приводит к смеси дифенилсульфида (VI), тиантрена (VII) и тиофенола (VIII); при 12—13° преимущественно образуется VI. Выделяющийся при р-ции H_2S способен реагировать с I с образованием VIII. Р-ция S и II протекает с образованием смеси I, VI, VII, VIII, *п*-дибромбензола (IX), HCl и HBr. Предложен механизм р-ции, предполагающий образование S-производных только с участием свободного I. При р-ции S и III существенную роль играет вторичное действие образующейся HJ; но в присутствии Br_2 преобладает обычная р-ция, усложненная образованием II, IX, *п*-дииодбензола. IV и V не реагируют с S при 200°. *о*-Бромтиофенол (X) легко отщепляет HBr, образуя VII, но в присутствии $AlCl_3$ VII не образуется. При действии конц. H_2SO_4 на ацетилтиофенолы количественно образуются соответствующие дисульфиды. X получен по схеме: ди(-2-нитрофенил)-дисульфид → ди-(2-аминофенил)-дисульфид → ди-(2-бромфенил)-дисульфид (XI) → X. Синтезированы следующие в-ва (указаны т. пл. в °C или т. кип. в °C/*мм*): XI, 96, ди-(2-бромфенил)-дисульфон, 337, *м*-бромтиофенол, 127/15, ди-(3-бромфенил)-дисульфид, 95; *о*-бромтиофенолят Pb, 238; 2-бромфенилметилсульфон, 105; 3-бром-4-метилмеркаптоатофан, 258; 3-бром-4-метилмеркаптохинолеин, 128; пикрат, 235, 2-бромацетилтиофенол, 145/15; *о*-бромфенилтиогликолевая к-та, 116; Na-соль, 220; Ag-соль, 236; 7-бромтиоиндоксил, 125; семикарбазон, 250; 7,7-дибромтиоиндиго, возгоняется при ~400°; (*о*-бромфенилтиогликолил)-*о*-хлорфенол. 74; (*о*-бромфенилтиогликолил)-*о*-бромфенол, 77; (*о*-бромфенилтиогликолил)-α-нафтол, 78; (*о*-бромфенилтиогликолил)-*о*-бромтиофенол, 97. А. Г.

См. также: *Промышленный органический синтез* **и рефераты:** Общие методы 25524, 25823. Соединения алифатич. 25530, 25533, 25540, 25541, 25892, 26640, 26928; 8415Бх; алициклич. 25498, 25500, 25529, 25531, 26230; ароматич. 25497, 25517, 25527, 25532, 25534, 25910, 26014, 26024, 26036, 26222, 26229, 26230, 26232, 26237—26239, 26597. 26624, 26807, 26809, 26810, 26813—26820, 26822, 26823, 26827—26929, 26927—26938, 26955, 26994, 27010, 27217; гетероциклич. 25496, 25499, 25528, 25905—25907, 26808, 26811, 26812, 26821, 26824—26826, 26929, 26939—26943, 26946—26954, 26956, 26989; элементорганич. 25515, 26230, 26944, 26945

ПРИРОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА И ИХ СИНТЕТИЧЕСКИЕ АНАЛОГИ

25755. Изучение щелочного расщепления сахаров. Сообщение VIII. Изучение пировиноградной кислоты. Вальдман, Прей, Елинек (Zur Kenntnis der Brenztraubensäure. VIII. Mitteilung: Zur Kenntnis des alkalischen Zuckerabbaues. Waldmann E., Prey V., Jelinek T.), Monatsh. Chem., 1954, **85**, № 4, 872—881 (нем.)

Изучено обратимое превращение пировиноградной к-ты (I) в щел. среде в различные к-ты: кетовалеролактокарбоновую (II), парапировиноградную (III), метилдигидротримезиновую (IV), увитиновую (V) и пировинную (VI). Методом Вольфа (Liebigs Ann. Chem., 1899, **305**, 125; 1901, **317**, 1) получены III, т. пл. 97° (нерезк.). R_f 0,11; IV, т. пл. 250°, R_f 0,37; V, т. пл. 290°, R_f 0,44, и VI, т. пл. 117° (из бзл.), R_f 0,42. Так как III не могла быть выделена в чистом виде (всегда содержит примесь I, R_f 0,20 и неизвестного в-ва, R_f 0,06), получен ее метиловый эфир (VII) кипячением (70—80 час.) ее Pb-соли в CH_3OH, содержащем 9% HCl (газа); при перегонке в вакууме получены две фракции: 140—183°, 183—202°/11 *мм*, из обеих выделен VII, т. пл. 90° (из CH_3OH). Для VII предложено строение 2-метокси-6-метил-2,4,6-трикарбометокси-5,6-дигидропирана, Свободная III очевидно имеет строение 2,4-диокси-6-метил-2,4,6-трикарбокситетрагидропирана. Из остатка после вакуумной перегонки I получена II, т. пл. 118° (из безводн. HCOOH), R_f 0,32. Для определения I в равновесных смесях разработан метод, заключающийся в получении 2,4-динитрофенилгидразона I и последующем потенциометрич. титровании его в 0,1 н. Na_2CO_3 1/30 н. HCl; параллельно проводится холостое титрование содового р-ра с метилоранжем. Метод применим для определения I (в кол-вах не более 0,015 *г*) в смеси с другими в-вами, содержащими кетогруппу. С помощью указанного метода изучено превращение II и III в I в р-рах NaOH и Na_2CO_3 в зависимости от времени. Для хроматографии на бумаге применяли смесь циклогексанол-пиридин-вода, 5 : 3 : 3, проявление *м*-фенилендиамином. Сообщение VII см. РЖХим, 1954, 30523. А. Ю.

25756. Изучение щелочного расщепления сахаров. IX. Прей, Вальдман, Бербальк, Зоммер (Zur Kenntnis des alkalischen Zuckerabbaues (IX., kurze Mitteilung). Prey V., Waldmann E., Berbalk H., Sommer F.), Monatsh. Chem., 1954, **85**, № 5, 1186—1190 (нем.)

Глицериновый альдегид (I) и диоксиацетон (II) в щел. р-рах превращаются в гексозы (III), имеющие R_f глюкозы и фруктозы, а также в молочную (IV), пировиноградную к-ты, CH_3COOH и HCOOH. В зависимости от конц-ии щелочи преобладают либо процессы образования III, либо процессы образования к-т. В пиридиновых и водно-пиридиновых р-рах наблюдаются только процессы эпимеризации, в 0,01 н. Na_2CO_3 наряду с эпимеризацией протекает также конденсация I с образованием III. В 0,01 н., NaOH I дает наряду с III небольшие кол-ва IV. В тех же условиях II дает лишь III. Увеличение конц-ии щелочи приводит к увеличению кол-в образующейся IV. Высказано предположение, что процесс образования III из триоз является обратимым и равновесным. Приведены кривые изменения кол-в реагирующих в-в в зависимости от времени (в пределах 48 час.). А. Ю.

25757. Стевиозид. I. Строение углеводной части молекулы. Вуд, Аллертон, Дил, Флетчер (Stevioside. I. The Structure of the glucose moieties. Wood Harry B., Jr, Allerton R., Diehl Harry W., Fletcher He-

w i t t G., J r), J. Organ. chem., 1955, 20, № 7, 875—883 (англ.)

Листья и стебли парагвайского кустарника *Stevia Rebaudiana* Bertoni (Compositae) содержат 7% нередуцирующего глюкозида — стевиозида $C_{38}H_{60}O_{18}$ (I), по интенсивности сладкого вкуса превосходящего сахарозу в 300 раз. В I аглюкон стевиол $C_{20}H_{30}O_3$ (II) связан с 3 остатками глюкопиранозы. При действии на I щелочи 1 остаток глюкозы отщепляется в виде левоглюкозана (III) и образуется стевиолбиозид (IV), имеющий свободную, но экранированную COOH-группу. Принимается, что в молекуле I один остаток глюкозы через $C_{(1)}$ этерифицирует COOH-группу II, а к третьему O-атому II присоединен остаток глюкобиозы, содержащий связь $C_{(1)} - O - C_{(2)}$. Растительный материал, после добавления $CaCO_3$, извлекают водой (∼ 20°), отжатый р-р смешивают с катионитом, фильтруют, проводят через катионит и анионит, упаривают в вакууме (обесцвечивать углем не следует !), осаждают I метанолом, после высушивания (100°, вакуум), т. пл. 196—198° (из диоксана-CH_3OH), $[\alpha]_D^{20}$ —39,3° (*c* 5,7; вода); —29,6° (*c* 3,56; сп.). Из 4,4 *г* I и 110 *мл* 10%-ного KOH (100°, 1 час) после осаждения лед. CH_3COOH (18 *мл*) и высушивание (100°/0,03 *мм*, 2 часа) получен гидрат IV, $C_{32}H_{50}O_{13} \cdot H_2O$, выход 95%, т. пл. 188—192° (из CH_3OH), $[\alpha]_D^{20}$ —37,4° (*c* 1,4; диоксан); из маточного р-ра выделен III в виде триацетата, выход 41%. На окисление I расходуется 5 молей $NaJO_4$ (с образованием 2 молей HCOOH), а на окисление IV —3 моля $Pb(CH_3COO)_4$. Метилированием IV в ацетоне (NaOH + +$(CH_3)_2SO_4$) получен сироп, $[\alpha]_D^{20}$ —30° (*c* 2,6; хлф.), после гидролиза которого (5%-ная H_2SO_4 в водн. спирте, кипячение, 12 час.) выделены метиловый эфир изостевиола, 2,3,4,6-тетра-O-метил-D-глюкоза (в виде 1-O-*n*-фенилазобензоилпроизводного) и 3,4,6-три-O-метил-D-глюкоза (V). Синтез V: метил-4,6-O-бензилиден-2-O-*n*-тозил-α-D-глюкопиранозид (Robertson, Griffith, J. Chem. Soc., 1935, 1193) кипятят 55 мин. с 2%-ным р-ром HCl (газа) в CH_3OH, обрабатывают Ag_2CO_3 и углем, упаривают, осаждают спиртом метил-2-O-*n*-тозил-α-D-глюкопиранозид (VI), выход 84%, т. пл. 139—140° (из *н*-C_3H_7OH), $[\alpha]_D^{20}$ +82,2° (*c* 2,0; хлф.). 3 *г* VI метилируют 6 раз (CH_3J+Ag_2O), детозилируют Na-амальгамой, метилглюкозид V гидролизуют (Sundberg и др., J. Amer. Chem. Soc., 1945, 67, 1080) удаляют к-ту анионитом, выход V 0,4 *г*. Приведены данные ИК-спектров I и IV. Все т-ры плавления исправлены.

В. Н.

25758. Стевиозид. II. Строение аглюкона. М о з е т т и г, Н е с (Stevioside. II. The structure of the aglucon. M o s e t t i g E r i c h, N e s W i l l i a m R.), J. Organ. Chem., 1955, 20, № 7, 884—899 (англ.)

Стевиозид при гидролизе ферментами кишечника улитки (*Helix pomatia* или *H. lactea*) дает аглюкон стевиол (I), содержащий группы C—OH, CCOH и $C{=}CH_2$ (ср. Bridel, Lavieille, J. pharm. chim., 1931, [8] 14, 99, 154, 321, 369). К-ты переводят I в изостевиол (II), содержащий CO в 5-членном цикле и COOH. Предложены новые названия: для I — оксидегидростевиевая к-та, для II — кетоизостевиевая к-та. Восстановлением II получена оксиизостевиевая к-та (III), а разложением гидразона II — изостевиевая к-та $C_{19}H_{31}COOH$ (IV). Хлорангидрид IV превращен в альдегид изостеваль (V), диэтилтиоацеталь которого при дисульфировании образует углеводород изостеван $C_{20}H_{34}$ (VI), ближе не изученный. Гидрированием I, а также гидролизом дигидростевиолбиозида (VII) получена оксистевиевая к-та (VIII). При дегидрировании II с 10%-ным Pd/C (370°) образуется пимантрен (IX), что указывает на наличие в I и II скелета 2,11-циклопентанопергидрофенантрена, т. е. на родство I и II с дитерпеноидными алкалоидами. Обсуждены различия УФ- и ИК-спектров IX и 1-этил-2-метилфенантрена (X). УФ- и ИК-спектры I близки к спектрам филлокладена (XI). II, т. пл. 231—233° (из эфира + пентан, 3 : 2), $[\alpha]_D^{20}$ —79,3° (в 95%-ном сп.); семикарбазон, т. пл. 288—290° (разл.; из сп.). Метиловый эфир II (с CH_2N_2), т. пл. 202—203° (из CH_3OH), не омыляется 10%-ным р-ром KOH в CH_3OH (кипячение, 12 час.); семикарбазон, нерезкая т. пл. 220—255° (разл.; из сп.). Из II и $(CH_3CO)_2O$ (кипячение 3 часа) образуется смешанный ангидрид кетоизостевиевой и уксусной к-т (XII), т. пл. 123—126° (из бзл. + петр. эф.). III получена из II действием $LiAlH_4$ или гидрированием с PtO_2 (атмосферное давление, ∼ 20°), выход 50—70°, т. пл. 191—193° (из водн. CH_3OH), прочно удерживает р-ритель, $[\alpha]_D^{20}$ —64° (в сп.). Метиловый эфир III, т. пл. 163—166° (из водн. CH_3OH). Восстановлением II избытком $LiAlH_4$ получен диоксиизостеван $C_{20}H_{34}O_2$ (XIII), т. пл. 155° (нерезко, из водн. CH_3OH). Из смеси 4 *г* II, 50 *мл* триэтиленгликоля, 10 *мл* 95%-ного гидразина и 5 *г* KOH отгоняют ∼5 *мл*, остаток кипятят (150°, 22 часа), нагревают до 200° (2 часа), выливают в воду, при подкислении выпадает IV, выход 1,8 *г*, т. пл. 191—192° (из водн. CH_3OH) $[\alpha]_D^{20}$ —46° (в сп.). Метиловый эфир IV, т. пл. 143—144° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]_D^{20}$ —50° (в сп.), с избытком $LiAlH_4$ образует оксиизостеван (XIV), т. пл. 130—131° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]_D^{20}$ +2° (из сп.). Тозилат XIV — в двух формах: т. пл. а, 106—107°, б, 118—119° (обе — из петр. эф.), при плавлении а переходит в б. Хлорангидрид IV (с $SOCl_2$), т. пл. 125—126° (из петр. эф.); при гидрировании 1,21 *г* его с Pd/$BaSO_4$ в кипящем ксилоле образуется V, после очистки хроматографированием на Al_2O_3 из петр. эфира и вымывания C_6H_6, выход 520 *мг*, т. пл. 69—70°, через сутки превращается в масло, ИК-спектр которого обнаруживает появление свободных OH- и COOH-групп. Семикарбазон V, т. пл. 224—226° (при быстром нагревании до 200°). Действием HCl (газа) на р-р 446 *мг* V в C_2H_5SH (30 мин., 0°) получен диэтилтиоацеталь V, выход 410 *мг*, т. пл. 65—66° (из водн. ацетона.). При кипячении тиоацеталя со смоченным спиртом скелетным Ni в диоксане, среди других в-в образуется VI, т. пл. 39—40° (из водн. сп.), $[\alpha]_D^{20}$ +4° (в хлф.). Гидрированием стевиолбиозида (XV) в спирте с Pd/C (атмосферное давление, ∼ 20°) получен VII, $C_{32}H_{52}O_{13}$, т. пл. 186—188° (из CH_3OH), $[\alpha]_D^{20}$ —37° (в сп.). I, выход при ферментативном гидролизе стевиозида или XV—50—70%, т. пл. 212—213° (из CH_3OH), $[\alpha]_D^{20}$ —93,6° (в сп.); метиловый эфир I, т. пл. 111—112° (из водн. CH_3OH, после высушивания в вакууме, 100°, 8 час.). Гидрированием I с Pd/C в спирте (атмосферное давление, ∼20°) получена VIII $C_{20}H_{32}O_3 \cdot {}^1/_4$ H_2O, т. пл. 206—208° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]_D^{20}$ —70° (в сп.); та же VIII, полученная ферментативным или кислотным гидролизом VII, имела различные т-ры плавления от 197—200° до 212—213° и, $[\alpha]_D^{20}$ от —51° (в сп.) до —69° (в хлф.). При определенной т-ре плавления обнаружен полиморфизм для I, II, метилового эфира II, III, IV, XIII, XIV и тозилата XIV. Приведены кривые УФ-спектров I и XI, кривые ИК-спектров метиловых эфиров I и II, IX и X, данные УФ-спектров II, метилового эфира II, IX, X, XII и ИК-спектров II, III и V. Все $[\alpha]_D$ определены при *c* ∼ 1%.

В. Н.

25759. Окисление Δ^3-карена. Блом, Видмарк (Oxidation of Δ^3-carene. Blohm Sven-Gösta, Widmark Gunnar), Acta chem. scand, 1955, **9**, № 6, 920—924 (англ.)

Изучено изменение свойств Δ^3-карена в процессе окисления кислородом при $20 \pm 2°$ в присутствии паров воды. Наиболее чувствительным методом для определения начала окисления является сорбционный анализ. В начальной фазе процесса (до поглощения 5—6 мол.% O_2) в конце сорбциограммы появляется резкий максимум, скорость поглощения O_2 постепенно возрастает, увеличение n_D^{20} и кол-ва J_2, выделяющегося при взаимодействии в-ва с KJ, пропорционально кол-ву поглощенного O_2; вязкость увеличивается незначительно. Во второй фазе сорбциограмма сильно изменяется (после поглощения 20 мол.% O_2 n_D^{20} возрастает уже в первой фракции), скорость поглощения O_2 постоянна, кол-во кислорода реагирующего с KJ меньше кол-ва поглощенного O_2, вязкость быстро растет, появляется опалесценция. После поглощения 75 мол.% O_2 окисление замедляется, но продолжается до поглощения 100 мол.% O_2. Исходный Δ^3-карен (выделен из скипидара *Pinus ponderosa*) перед опытами перегонялся с паром в присутствии NaOH и высушивался. Все операции проводились в атмосфере N_2. Микросорбциограммы получены по методу, описанному ранее (РЖХим, 1954, 32206). В. Ч.

25760. Сесквитерпены из перца *Piper cubeba*, Linn. **Часть 1. Раздан, Бхаттачария** (Sesquiterpenes from *Piper cubeba* Linn. Part I. Razdan R. K., Bhattacharyya S. C.), Perfum. and Essent Oil Rec., 1954, **45**, № 6, 181—183 (англ.)

Из 50 *кг* плодов перца *P. cubeba* Linn перегонкой с водяным паром получено масло, выход 5,8%, n_D^{25} 1,4885, d_4^{25} 0,8990, $[\alpha]_D$ —10,7°, кислотное число 0,3, эфирное число 15,2, ацетильное число 45,2. После отгонки монотерпенов в вакууме остаток сесквитерпенов подвергали фракционированию. Выделены следующие фракции: а) смесь копаена и нового сесквитерпена, выход 210 *г*, т. кип. 114—114,5°/10 *мм*, n_D^{25} 1,4859, d_4^{25} 0,8894, $[\alpha]_D$ —25,78°; б) трициклич. сесквитерпен кадаленового типа, выход 195 *г*, т. кип. 126—128°/9 *мм*, n_D^{25} 1,4900, d_4^{25} 0,9105, $[\alpha]_D$ —23,8°, число непредельности (ЧН) 1,04; в) один из *l*-кадинолов, выход 90 *г*, т. кип. 128—130°/6 *мм*, n_D^{25} 1,4985, d_4^{25} 0,9358, ЧН 1,1; г) новый спирт ряда кадалена, выход 145 *г*, т. кип. 136—137°/4,5 *мм*, n_D^{25} 1,5000, d_4^{25} 0,9541, ЧН 1,1; д) смесь кадаленового и азуленового спиртов, выход 30 *г*, т. кип. 140—144°/4,5 *мм*, n_D^{25} 1,5115, d_4^{25} 0,9811. Из фракции (а) и (б) выделен дигидрохлорид кадинена, выход $\sim$37%, т. пл. 117—118°. При дегидрировании фракции (а—д) серой (190—210°,5 час.) получен кадален т кип. 130—135°/5 *мм*; пикрат, т. пл. 115—116°, стифнат, 138—139°. С. К.

25761. Химия тритерпенов и родственных соединений. Часть XX. Стереохимия кольца *E* в бетулине и родственных ему соединениях. Гайдер, Холсалл, Джонс (The chemistry of the triterpenes and related compounds. Part XX. The stereochemistry of ring E of betulin and related compounds. Guider Joyce, miss, Halsall T. G., Jones E. R. H.), J. Chem. Soc., 1953, Oct., 3024—3028 (англ.)

Показано, что при образовании ангидрида 3β-ацетокси-19β-карбокситриснорлупановой-28 к-ты (I) имеет место инверсия карбоксильной группы при $C_{(19)}$, в результате чего COOH-группы при $C_{(17)}$ и $C_{(19)}$ становятся в *цис*-положение относительно друг друга. При окислении диацетата бетулина (II) SeO_2 образуется 3β,28-диацетокси-$\Delta^{20(29)}$-лупеналь-30 (III), при озонировании которого получается 3β,28-диацетокситриснорлупанкарбоновая-19α к-та (IV). Последняя легко дает метиловый эфир IV (IVa), при гидролизе которого образуется метиловый эфир 3β-ацетокси-28-окситриснорлупанкарбоновой-19α к-ты (V). При восстановлении IVa и V с помощью $LiAlH_4$ получается 3β,28-диокси-19α-оксиметилтриснорлупан (VI). При частичном гидролизе IV образуется 3β ацетокси-19-α-карбокси-28-окситриснорлупан (VII). При окислении VII дает 3β-ацетокси-19α-карбокситриснорлупановую-28 к-ту (VIII), которая легко гидролизуется в 19α-карбокси-3β-окситриснорлупановую-28 к-ту (IX). При этерификации IX образуется диметиловый эфир (X). Последний при восстановлении дает VI. Ангидризация VIII в I проходит лишь при нагревании VIII в $(CH_3CO)_2O$ в присутствии n-$CH_3C_6H_4SO_3H$. Наличие инверсии доказано тем, что при гидролизе I образуется 19β-карбокси-3β-окситриснорлупановая-28 к-та (XI), диметиловый эфир которой не идентичен X. Равным образом при восстановлении диметилового эфира XI $LiAlH_4$ образуется 3β,28-диокси-19β-оксиметилтриснорлупан (XII), отличающийся по своим константам от VI. Кипятят (2 часа) 10 *г* II, 3 *г* SeO_2 в 400 *мл* смеси C_6H_6 и CH_3COOH (1 : 3). Хроматографированием на Al_2O_3 получают 4,5 *г* III, т. пл. 239—241°, $[\alpha]_D$ +9° (*c* 1,8), $\lambda_{макс.}$ 2250 A (ε 7000). Р-р 4 *г* III в 250 *мл* лед. CH_3COOH озонируют в течение 4 час., получают 3,25 *г* неочищ. IV, которую с помощью CH_2N_2 переводят в эфир, после хроматографирования получают 400 *мг* VIa, т. пл. 161—164°, $[\alpha]_D$ —15,5° (*c* 0,96), кроме того, выделяют еще 200 *мг* V. Частичное омыление VIa (1,05 моля KOH в CH_3OH, 20°,16 час.) дает V, т. пл. 270—275°, $[\alpha]_D$ —14° (*c* 1,12). Р-р 140 *мг* IVa в 20 *мл* эфира кипятят 3 часа с 14 *мл* 0,5 *М* эфир. р-ра $LiAlH_4$, получают 100 *мг* VI, т. пл. 258—261°, $[\alpha]_D$ —23° (*c* 0,86; в пиридине); триацетат, т. пл. 162—164°, $[\alpha]_D$ —21° (*c* 1,17). Р-р 2,5 *г* IV в 100 *мл* эфира встряхивают 1 час с 100 *мл* 10%-ного р-ра NaOH, получают 2 *г* VII, т. пл. 300—303°, $[\alpha]_D$ —23° (*c* 0,72). При действии CH_2N_2 на VII образуется V. Р-р 1,5 *г* VII в 20 *мл* CH_3COOH нагревают (90°, 15 мин.) с 2 *мл* 8 н. р-ра CrO_3, получают VIII. Смесь 500 *мг* VIII и 25 *мл* 10%-ного метанольного р-ра KOH кипятят 2 часа, получают IX, которую без очистки этерифицируют CH_2N_2 и после хроматографирования выделяют 200 *мг* X, т. пл. 210—212°, $[\alpha]_D$ —26° (*c* 1,08). Смесь 2,2 *г* VIII, 130 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 20 *мг* n-$CH_3C_6H_4SO_3H$ кипятят 8 час., получают 1 *г* I, т. пл. 345—350° (в запаянной трубке), $[\alpha]_D$ +36° (*c* 1,19). Показано, что при кипячении (6 час.) смеси 1,2 *г* VIII с $(CH_3CO)_2O$ возвращается назад 1,1 *г* VIII. Смесь 550 *мг* I, 25 *мл* диоксана и 10%-ного метанольного р-ра KOH кипятят 2 часа и получают 275 *мг* кислой фракции и 50 *мг* нейтральной. При ацетилировании последней образуется I, из кислой фракции получена XI, т. пл. $>$350°, $[\alpha]_D$ +63° (*c* 0,93); диметиловый эфир, т. пл. 208—210°, $[\alpha]_D$ +69° (*c* 0,97). При кипячении (3 часа) 275 *мг* диметилового эфира XI в 10 *мл* абс. эфира с 200 *мг* $LiAlH_4$ получают 220 *мг* XII,

т. пл. 265—270°, $[\alpha]_D$ +39° (*c* 0,64; в пиридине). К р-ру 90 *мг* I в 30 *мл* ди-*н*-бутилового эфира прибавляют 15 *мл* 0,5 *M* р-ра $LiAlH_4$ в эфире, эфир отгоняют и остаток кипятят 3 часа, получают 50 *мг* XII. Кипятят (3 часа) эфир. р-р X с $LiAlH_4$ и получают VI. Часть XIX см. РЖХим, 1956, 16187. С. А.

25762. Химия тритерпенов и родственных соединений. Часть XXI. Некоторые аспекты химии элемовых кислот. Холсалл, Микинс, Суэйн (The chemistry of the triterpenes and related compounds. Part XXI. Some aspects of the chemistry of the elemi acids. Halsall T. G., Meakins G. D., Swayne R. E. H.), J. Chem. Soc., 1953, Dec., 4139—4148 (англ.)

Изучено строение оксиэлемадиеновой (α-элемолевой) (I) и кетоэлемадиеновой (β-элемоновой) (II), к-т выделенных из смолы растений *Manila elemi*. Окисление метилового эфира ацетоксиэлеменовой к-ты (III) CrO_3 привело к метиловому эфиру ацетоксидикетоэлеменовой к-ты (IV). Окислением III SeO_2 получен метиловый эфир ацетоксидегидроэлеменовой к-ты (V), а при восстановлении II Na в спирте — эпиоксиэлемадиеновая к-та (VI), отличающаяся от I конфигурацией при $C_{(3)}$. Сравнение молекулярных вращений I, VI и их ацетатов указывает на α-ориентацию гидроксильной группы I. Строение боковой цепи I принято на основании данных, полученных при циклизации боковой цепи ацетата I (VII) с помощью P_2O_5. При окислении I CrO_3 образовалась α-элемоновая к-та (VIII), которая, повидимому, представляет собой смесь II и дегидрокетоэлемадиеновой к-ты. Эфирный р-р 4 *кг* смолы *Manila elemi* экстрагируют р-ром NaOH (4 часа), щел. экстракт нейтрализуют и экстрагируют эфиром; эфирный р-р обрабатывают реактивом Т Жирара и выделяю I, т. пл. 212—222° (из сп.), $[\alpha]_D$ —21,5° (*c* 1,4), УФ-спектр 2390, 2470 А, ε 290, 200, метиловый эфир I, т. пл. 148—149,5°, $[\alpha]_D$ —14,1° (*c* 1,16). УФ-спектр 2390 А, (ε 390), и II, т. пл. 204—218°; возгоняется при 240°/10^{-5} *мм*, $[\alpha]_D$ +33,4° (*c* 1,3), УФ-спектр 2390, 2470 А, (ε 760, 510). Окислением 2 *г* III (т. пл. 140—142,5°, $[\alpha]_D$ —41,8°, УФ-спектр 2100, 2150, 2200, 2230 А, ε 5100, 3300, 1800, 1000) CrO_3 в CH_3COOH (90°, 1,5 часа, 20°, 12 час.) получают 332 *мг* метилового эфира ацетоксикетоэлеменовой к-ты. т. пл. 189—191,5° (из CH_3OH-этилацетата), УФ-спектр 2545, 3160 А, (ε 10000, 137) и 217 *мг* IV, т. пл. 145,5—147° (из CH_3OH), $[\alpha]_D$ —33° (*c* 0,7), УФ-спектр 2720 А, (ε 8700), ИК-спектр 1742, 1677, 1245 *см*$^{-1}$. При восстановлении Zn в CH_3COOH (90°, 10 мин.) 200 *мг* IV дают 113 *мг* метилового эфира ацетоксидикетоэлемановой к-ты, т. возг. 140°/10^{-5} *мм*, размягчается при 70°, $[\alpha]_D$ —138° (*c* 0,43), ИК-спектр 1743, 1713 *см*$^{-1}$. Дегидрирование 0,3 *г* III с SeO_2 в CH_3COOH (118°, 20 час.) приводит к V, выход 53 *мг*, т. пл. 134—136° (из CH_3OH-сп.), $[\alpha]_D$ —115° (*c* 0,3), УФ-спектр 2320, 2390, 2450—2480 А (ε 13800, 15050, 9700), который (2,6 *г*) после омыления метанольным KOH (75°, 5 час.) и хроматографирования дает метиловый эфир дегидрооксиэлеменовой к-ты (IX), т. пл. 144—145° (из CH_3OH, $[\alpha]_D$ —98,5° (*c* 1,8), УФ-спектр 2330, 2395, 2470 А (ε 13300, 14650, 9450). 0,54 *г* IX в C_6H_6 окисляют CrO_3 (20°, 2 часа) и хроматографированием продукта р-ции на Al_2O_3 выделяют 0,27 *г* метилового эфира дегидрокетоэлеменовой к-ты, т. пл. 142—146,5° (из сп.), $[\alpha]_D$ —152,5° (*c* 0,9), УФ-спектр 2320, 2390, 2450—2480 А, (ε 16350, 18100, 1150); ИК-спектр 1736, 1714 *см*$^{-1}$. Кроме V при обработке III SeO_2 образуются другие продукты, которые были выделены путем хроматографирования на Al_2O_3. Так из 18,6 *г* III получено 8,8 *г* V, 3 *г* некристаллич. фракции и продукт с т. пл. 205—207° (из петр. эф., этилацетата и CH_3OH), $[\alpha]_D$ —4,5° (*c* 0,3), УФ-спектр 2585 А (ε 7300); ИК-спектр 1761, 1725, 1645, 1618 *см*$^{-1}$. 0,56 *г* метилового эфира II при восстановлении $NaBH_4$ в диоксане (20°, 1 час) (с последующим хроматографированием) дают 0,51 *г* метилового эфира VI (X), т. пл. 100—102° (из CH_3COOH), $[\alpha]_D$ —5,5° (*c* 1,7), ацетат X, т. пл. 123—126° (из CH_3OH). Гидрированием с PtO_2 в CH_3COOH (20°, 30 мин.) 0,39 *г* X превращают в 0,39 *г* метилового эфира эпиоксиэлеменовой к-ты (XI), аморфное в-во, т. размягч. 90° (из CH_3COOH), $[\alpha]_D$ +2° (*c* 1,26), т. возг. 170°/10^{-5} *мм*, ацетат XI (XII), т. пл. 140—141° (из CH_3COOH-CH_3OH), $[\alpha]_D$ +13,5° (*c* 0,46). XI и XII синтезированы также восстановлением ($NaBH_4$, водн. диоксан, 20°, 1 час) метилового эфира кетоэлеменовой к-ты, полученного омылением III и последующим окислением. Обработка 0,34 *г* XI при помощи PCl_5 в петр. эфире (20°, 1 час) привела после хроматографирования к маслянистому продукту (выход 72%) с $[\alpha]_D$ +18,7° (*c* 1,28), +20,5° (*c* 0,73), образовавшему при озонолизе ацетон. При кипячении с P_2O_5 в C_6H_6 (25 мин.) 5 *г* VII дают 1,3 *г* ацетата ангидрокетоэлемадиенола-I (XIII), т. пл. 185—189° (из $CHCl_3$-сп.), $[\alpha]_D$ —58,2° (*c* 1,6), УФ-спектр 2540, 3420—3450 А, (ε 13750, 86,) ИК-спектр 1732, 1711 *см*$^{-1}$, и ацетат ангидрокетоэлемадиенола-II (XIV), т. пл. 188—192°, $[\alpha]_D$ —15,3° (*c* 0,45), УФ-спектр 2540 А, (ε 13800), ИК-спектр 1732, 1711 *см*$^{-1}$. Гидрированием 0,55 *г* XIV с PtO_2 в этилацетате-CH_3COOH (20°, 2 часа) и хроматографированием продукта получают ацетат ангидрокетоэлеменола-II (XV), т. пл. 166—174° (из CH_3OH-сп.), ИК-спектр 1738 *см*$^{-1}$ (в парафиновом масле). Гидролиз 300 *мг* XV в C_6H_6 метанольным р-ром KOH (80°, 3 часа) приводит к ангидрокетоэлеменолу (XVI), т. пл. 192—197° (из $CH_3COOC_2H_5$), $[\alpha]_D$ +88,5° (*c* 0,5), ИК-спектр 1738 *см*$^{-1}$. Аналогично XIII при гидрировании дает ацетат ангидрокетоэлеменола-I, т. пл. 134—138° (из CH_3OH), $[\alpha]_D$ —53,5° (*c* 1,1), омыление 125 *мг* которого (6 час.) привело к XVI (102 *мг*). При омылении 0,47 *г* XIV (метанольный р-р KOH, 80°, 2 часа) получают ангидроэлемадиенол, т. пл. 237—244° (из $CHCl_3$-этилацетата), $[\alpha]_D$ —34° (*c* 0,4), ИК-спектр 1691 *см*$^{-1}$ в парафиновом масле. При озонолизе XIV в этилацетате (20°, 1 час) и обработке продукта р-ции скелетным Ni (20°, 4 дня) выделен ацетон. Метиловый эфир VII (т. пл. 117—118°, $[\alpha]_D$ —50°) не изменяется при обработке 6%-ным р-ром CHOOH в C_6H_6 (20°, 4 дня). 5 *г* I при окислении посредством CrO_3 в CH_3COOH (60°) дают VIII, выход 3,1 *г*, т. возг. 250°/10^{-3} *мм*, т. пл. 254—256°, $[\alpha]_D$ —73° (*c* 0,33), УФ-спектр 2295, 2375, 2460—2470 А, (ε 3080, 3000, 1930), и 1,6 *г* продукта с т. пл. 205—217°, $[\alpha]_D$ +10,4°, состоящего главным образом из II. Окисление 5 *г* I CrO_3 в водн. CH_3COOH (100°, 10 мин.) приводит к II, выход 0,87 *г*, т. пл. 205—215° (из сп.-CH_3COOH), $[\alpha]_D$ +35,9° (*c* 2,3), УФ-спектр 2360—2390, 2440—2490 А, (ε 680, 580), и VIII, т. пл. 235—252°, $[\alpha]_D$ —33,5° (*c* 1,08), УФ-спектр 2315, 2385, 2470 А, (ε 2270, 2410, 1880). Последний после обработки CH_2N_2 и хроматографирования дает 50 *мг*

метилового эфира дикетоэлемадиеновой к-ты, т. пл. 199—203° (из CH_3OH), $[\alpha]_D$ —34,5° (*c* 0,35), УФ-спектр 2520 А (ε 9350), ИК спектр 1733, 1713, 1666 *см*$^{-1}$. $[\alpha]_D$ определены в $CHCl_3$, УФ-спектры сняты в спирте, а ИК-спектры в CCl_4, исключения оговорены. А. К.

25763. Химия тритерпенов и родственных соединений. Часть XXII. Превращение лупеола в ψ-тараксастерин (гетеролупеол). Холсалл, Джонс, Суэйн (The chemistry of the triterpenes and related compounds. Part XXII. The conversion of lupeol into ψ-taraxasterol (heterolupeol). Halsall T. G., Jones E. R. H., Swayne R. E. H.), J. Chem. Soc., 1954, June, 1902—1905 (англ.)

Изомеризация лупеола (I) при действии HCOOH приводит к двум формиатам, которые оказались идентичными формиату δ-амиренола (II) и формиату ψ-тараксастерина (III). Разделение II и III производилось путем их омыления и превращения в ацетаты. 24 *г* I кипятят 2 часа с HCOOH (98—100%) и осадок (17,6 *г*), выпавший после разбавления водой, омыляют 5%-ным спирт. р-ром KOH при 80°. При этом получают комплекс δ-амиренола (IV) и ψ-тараксастерина (V), т. пл. 182—183,5° (из сп.), $[\alpha]_D$ +3° (*c* 1,0), УФ-спектр: 2100, 2150, 2200, 2230 А, ε 5900, 3500, 1960, 1430, не разделяющийся при хроматографировании. Ацетилирование 1 *г* этого комплекса ($(CH_3CO)_2O$, пиридин, 20°, 16 час.) приводит после хроматографирования на Al_2O_3 к ацетату IV, выход 404 *мг*, т. пл. 206—207° (из сп.), $[\alpha]_D$ —24,5° (*c* 0,6), УФ-спектр 2100, 2150, 2200, 2230 А, ε 9500, 6000, 3550, 2600, и к ацетату V, выход 77 *мг*, т. пл. 225—231° (из сп.), $[\alpha]_D$ +52° (*c* 0,89), УФ-спектр 2100, 2150, 2200, 2230 А, ε 3000, 1300, 340, 50. При гидролизе под влиянием $LiAlH_4$ ацетат IV дает IV, т. пл. 210—212°, $[\alpha]_D$ —46,5° (*c* 0,64), а ацетат V образует V, т. пл. 202—215° (из сп.-CH_3NO_2), $[\alpha]_D$ +46° (*c* 0,94). При окислении 0,47 *г* комплекса IV и V посредством CrO_3 в водно-ацетоновом р-ре CH_3COOH (20°, 2 часа) и хроматографировании получают 44 *мг* δ-амиренона, т. пл. 198—201° (из сп.), $[\alpha]_D$—3,2° (*c* 0,5), и 138 *мг* ψ-тараксастенона, т. пл. 166—168° (из сп., CH_3NO_2 и CH_3OH), $[\alpha]_D$ +81° (*c* 0,2). Окислением 0,79 *г* комплекса IV и V действием OsO_4 в эфире (20°, 7 дней), обработкой маннитом и KOH и хроматографированием продукта на Al_2O_3 получают 60 *мг* 3-ацетата ψ-тараксастантриола, т. пл. 278° (из CH_3NO_2), $[\alpha]_D$ +41,5°. Все $[\alpha]_D$ определены в $CHCl_3$. А. К.

25764. Химия тритерпенов и родственных соединений. Часть XXIII. Структура тараксастерина, ψ-тараксастерина (гетеролупеола) и лупенола-1. Эймс, Битон, Бауэрс, Холсалл, Джонс (The chemistry of the triterpenes and related compounds. Part XXIII. The structure of taraxasterol, ψ-taraxasterol (heterolupeol), and lupenol-1. Ames T. R., Beton J. L., Bowers A., Halsall J. G., Jones E. R. H.), J. Chem. Soc., 1954, June, 1905—1919 (англ.)

Изомеризация лупенона (I) в жестких условиях приводит к δ-амиренону (II), тогда как в более мягких условиях образуется лупенон-I (III), который в свою очередь может превращаться в II. С другой стороны лупеол (IV) изомеризуется в ψ-тараксастерин (V) (см. часть XXII, пред. реф.) к которому приводит также изомеризация тараксастерина (VI). Наконец, VI в более жестких условиях, так же как и V, дает лупенол-I (VII). Известные соотношения дают возможность установить структуры этих соединений. Окисление тараксастена (VIII) и ψ-тараксастена (IX) SeO_2 приводит к α,β-ненасыщ. альдегиду — гетеролупанолу (X), тогда как лупен-I (XI) в этих условиях образует лупенал-I (XII), отличающийся конфигурацией при $C_{(19)}$. Восстановлением X по методу Кижнера получается VIII, восстановлением XII — изолупен-I (XIII), гидрирующийся в лупан-I (XIV) и изомеризующийся в XI. Эти превращения позволяют приписать VIII и XIII $\Delta^{20(30)}$-двойную связь, а XI, X и XII — Δ^{20}-двойную связь. Окисление VIII и XIII приводит к двум разным норкетонам (XV) и (XVI) соответственно. Однако XV при хроматографировании изомеризуется в XVI. Спектральные данные и результаты окисления указывает на Δ^{20}-двойную связь в IX. Таким образом IX и XI различаются конфигурацией при $C_{(19)}$. На основании конформационного анализа и литературных аналогий можно утверждать, что IX обладает экваториальным расположением CH_3-группы при $C_{(19)}$, что подтверждается сравнением $\Delta[M]_D$ IX и XI и их производных. Таким образом установлены структуры $\Delta^{20(30)}$-тараксастена для VIII, 19α(H)-Δ^{20}-тараксастена для XI, 19α (H)-$\Delta^{20(30)}$-тарасастена для XIII, 19α (H)-тараксастана для XIV и т. д. Предложен механизм изомеризации, включающий образование в первой стадии из I карбониевого иона, стабилизующегося затем с образованием тех или иных соединений в зависимости от условий р-ции. Были осуществлены некоторые превращения полученных соединений. Так III и VII при окислении дают окиси, которые затем были превращены в диолы, спирты, триолы и т. п. Все проведенные превращения подтверждают выведенные структуры. Экстракция 2,25 *кг* цветов ромашки (*Matricaria chamamilla*) первого сбора эфиром (20°, 3 дня), омыление KOH (80°, 4 часа) и хроматографированные на Al_2O_3 позволили получить 3,7 *г* ацетата VI (VIa), т. пл. 246—248° (из $CHCl_3$-CH_3OH), $[\alpha]_D$ + 100° (*c* 0,97), омыленный в VI ($\Delta^{20(30)}$-тараксастанол-3β), т. пл. 217—220° (из $CHCl_3$-CH_3OH), $[\alpha]_D$ + 92,5° (*c* 1,4). Бензоат VI (VIб), т. пл. 241—243° (из этилацетата-сп.). $[\alpha]_D$ + 106° (*c* 0,35). Обработка 500 *мг* VIa р-ром 1,25 *мл* H_2SO_4 в 25 *мл* CH_3COOH и 5 *мл* C_6H_6 (18°, 3 дня) позволила получить ацетат VII (VIIa), т. пл. 241,5—243° (из $CHCl_3$-CH_3OH), $[\alpha]_D$ + 97° (*c* 0,64), гидролизованный в VII (19α (H)-Δ^{20}-тараксастенол-3β), т. пл. 252—253°, $[\alpha]_D$ + 96,5° (*c* 0,54), бензоат VII (VIIб), т. пл. 273—275°, $[\alpha]_D$ + 108° (*c* 0,082). Когда же 1,9 *г* VIa обрабатывали р-ром 20 *мл* H_2SO_4 в 200 *мл* спирта и 100 *мл* C_6H_6 (80°, 5 час.) и продукт хроматографировали на Al_2O_3, был получен V, т. пл. 219—221°, $[\alpha]_D$ + 45° (*c* 1,22), ацетат V (Va), т. пл. 238—240° (из $CHCl_3$-CH_3OH), $[\alpha]_D$ + 56° (*c* 1,24), бензоат V (Vб), т. пл. 273—275° (из этилацетата-сп.), $[\alpha]_D$ + 75° (*c* 1,2). Изомеризация 1 *г* Va с помощью H_2SO_4 в C_6H_6 и CH_3COOH (20°, 60 час.) превратила его в VIIa, выход 680 *мг*, т. пл. 244—246° (из $CHCl_3$-CH_3OH), $[\alpha]_D$ + 99° (*c* 1,34). Аналогично 120 *мг* Vб, обработанные H_2SO_4 в C_6H_6 и CH_3COOH (110°, 15°, 45 час.), дали 80 *мг* VIIб, т. пл. 265—271° (из $CHCl_3$-CH_3OH), $[\alpha]_D$ + 110° (*c* 1,2). Путем окисления 1 *г* V CrO_3 и H_2SO_4 в ацетоне и диок-

сане был получен ψ-тараксастенон (**XVII**), т. пл. 174—175° (из $CHCl_3$-CH_3OH), $[\alpha]_D + 81,5°$ (*c* 4,4), который (7,5 *г*) был восстановлен по Кижнеру с C_2H_5ONa (200—240°, 5 час., 100 *ат*) в **IX**, выход 5 *г*, т. пл. 182—184° (из $CHCl_3$-CH_3OH), $[\alpha]_D + 50°$ (*c* 1,37). При действии H_2SO_4 в C_6H_6 и CH_3COOH на 1,2 *г* **IX** (50 час., 20°) он изомеризовался в **XI**, выход 660 *мг*, т. пл. 223—225° (из этилацетата), $[\alpha]_D + 102°$ (*c* 1,39). Окисление **VI** $K_2Cr_2O_7$ в H_2SO_4 и C_6H_6 и восстановление 1,32 *г* полученного тараксастенона (**XVIII**), т. пл. 182—183,5°, $[\alpha]_D + 127°$ (*c* 0,59) по методу Кижнера с C_2H_5ONa (200—240°, 6 час.) с последующим хроматографированием привело к **VIII**, выход 935 *мг*, т. пл. 209—211° (из этилацетата), $[\alpha]_D + 99°$ (*c* 0,3). Взаимодействуя с SeO_2 в водн. CH_3COOH-диоксане (120°, 2 часа) 750 *мг* **IX** дали после хроматографирования 535 *мг* **X**, т. пл. 226—228° (из $CHCl_3$-CH_3OH), $[\alpha]_D + 89°$ (*c* 6,88), $\lambda_{макс}$ (в C_6H_{12}) 2300, 3200—3250А (ε 13900; 63,5), $\lambda_{макс}$ (в сп.) 2340 А (ε 12500). Подобным же образом 560 *мг* **XI** с SeO_2 (1 час) дали, после хроматографирования 220 *мг* **XII**, т. пл. 277—278° (из CH_3OH-$CHCl_3$), 279—281° (из этилацетата), $[\alpha]_D + 95°$ (*c* 1,09), $[\alpha]_D + 90°$ (*c* 0,51), $\lambda_{макс}$ (в C_6H_{12}) 2285, 3175—3250А (ε 12300, 38). Путем восстановления 1 *г* **XII** по методу Кижнера с $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ в $(CH_2OHCH_2)_2O$ (1 час) и KOH (6 час.) и хроматографирования была получена смесь **XIII** и **XIV**. ИК-спектр 886, 1647, 3075 *см*$^{-1}$ в вазелиновом масле. Гидрирование 100 *мг* смеси в этилацетате над PtO_2 (48 час.) позволило получить 70 *мг* **XIV**, т. пл. 231—233° (из этилацетата), $[\alpha]_D + 22°$ (*c* 0,35). При кипячении 103 *мг* смеси **XIII** и **XIV** в C_6H_6 со спирт. H_2SO_4 (5 час.) получено 90 *мг* **XI**, т. пл. 223—225° (из этилацетата), $[\alpha]_D + 104°$ (*c* 0,75). Смесь **XIII** и **XIV** (617 *мг*) при гидроксилировании OsO_4 в пиридине-$CHCl_3$ (20°, 7 дней), разложении KOH и хроматографировании дала 500 *мг* 19α-(H)-тараксастандиола-20α, 30 (**XIX**), т. пл. 261—264° (из этилацетата), $[\alpha]_D + 16°$ (*c* 1,01). Дальнейшее окисление 319 *мг* **XIX** с помощью $NaJO_4$ в водн. спирте (20°, 48 час.) привело к 250 *мг* **XVI**, т. пл. 251—253° (из этилацетата), $[\alpha]_D + 14°$ (*c* 1,09), ИК-спектр 1710 *см*$^{-1}$ в CS_2 и CCl_4, оксим **XVI**, т. пл. 250—252° (из этилацетата). Кипячение **XVI** (35 *мг*) с CH_3MgBr в эфире (30 мин., затем 16 час. при 20°) и разложение H_2SO_4 дало после хроматографирования **XI**, выход 34 *мг*. Окисление 2,2 *г* **VIII** с OsO_4 в пиридине-$CHCl_3$ (20°, 7 дней) с последующим разложением KOH и маннитом и хроматографированием привело к **VIII** (650 *мг*) и тараксастандиолу-20α,30 (**XX**), выход 900 *мг*, т. пл. 235—237° (из этилацетата), $[\alpha]_D + 13°$ (*c* 0,89). Дальнейшим окислением $NaJO_4$ в водн. спирте (20°, 16 час.) 360 *мг* **XX** были превращены в 290 *мг* **XV**, т. пл. 210—213° (из этилацетата), $[\alpha]_D + 65°$ (*c* 1,27), ИК-спектр 1703 *см*$^{-1}$ (в CCl_4), 1707 *см*$^{-1}$ (в CS_2), оксим, т. пл. 217—219° (из этилацетата). 400 *мг* **XV** при хроматографировании на Al_2O_3 (pH 7,5—8,0) изомеризовались в 390 *мг* **XVI**, т. пл. 252—254° (из этилацетата), $[\alpha]_D + 15°$ (*c* 1,19). Полученный из **IX** тараксастандиол-20α, 21α (**XXI**, гетеролупандиол, 150 *мг*, т. пл. 254—258°, $[\alpha]_D + 30°$), ацетилировался $(CH_3CO)_2O$ и пиридином (100°, 2 часа) и путем хроматографирования выделен ацетат **XXI**, т. пл. 204—206° (из CH_3OH), $[\alpha]_D + 63°$ (*c* 0,54), который может быть омылен в **XXI** с помощью $LiAlH_4$. 150 *мг* **XXI** окислялись 8 н. р-ром CrO_3 в ацетоне с последующим хроматографированием в 90 *мг* тараксастанол-20α-она-21, т. пл. 221—224° (из CH_3OH-$CHCl_3$), $[\alpha]_D + 6°$ (*c* 0,57), ИК-спектр 1698, 3510 *см*$^{-1}$ в CCl_4. Окисление 8 *г* **VIIa** с C_6H_5COOOH в $CHCl_3$ (6°, 65 час.) дало после хроматографирования 0,82 *г* **VIIa** и 4,16 *г* 20 α, 21α-окиси 3-ацетата 19α (H)-тараксастанола-3β (**XXII**), т. пл. 279—281° (из $CHCl_3$-CH_3OH), $[\alpha]_D^{20} + 57°$ (*c* 1,18). Аналогично, из 4 *г* **III** было получено 2,05 *г* 20α,21α-окиси 19α(H)-тараксастанона-3 (**XXIII**), т. пл. 242—248° (из $CHCl_3$-CH_3OH), $[\alpha]_D + 86°$ (*c* 2,1). Обработкой $LiAlH_4$ в эфире, содержащем CH_3ONa (20°, 30 мин.) с последующим хроматографированием **XXIII** (2,05 *г*) был превращен в 19α(H)-тараксастандиол-3β, 20 α (**XXIV**), выход 960 *мг*, т. пл. 302,5—304° (из диоксана-CH_3OH), $[\alpha]_D + 49°$ (*c* 2,2), 3-ацетат **XXIV**, т. пл. 279—280° (из $CHCl_3$-CH_3OH), $[\alpha]_D + 55,5°$ (*c* 1,37). В отсутствие CH_3ONa **XXIII** давал кроме **XXIV** также продукт с т. пл. 267—268° (из $CHCl_3$-CH_3OH), $[\alpha]_D + 20°$ (*c* 0,75). **XXII** при восстановлении $LiAlH_4$ также дал **XXIV**. При кипячении 5,5 *г* **XXII** со спирт. р-ром H_2SO_4 (24 часа) и последующем хроматографировании выделен $\Delta^{20(30), 21}$-19 α-(H)-тараксастадиенол-3β (**XXV**, дегидролупенол-I), выход 2,82 *г*, т. пл. 246,5—248° (из $CHCl_3$-CH_3OH), $[\alpha]_D + 249°$ (*c* 1,65), $\lambda_{макс}$ (в C_6H_{14}) 2300—2360 А (ε 13400), ацетат, т. пл. 247—249° (из $CHCl_3$-CH_3OH), $[\alpha]_D + 230°$ (*c* 1,42), ИК-спектр 884 *см*$^{-1}$ (в вазелиновом масле) и фракция (2,50 *г*), давшая после ацетилирования 3-ацетат 19α-(H)-тараксастантриола-3β,20α,21β, т. пл. 306—306,5 (из $CHCl_3$-CH_3OH), $[\alpha]_D + 47°$ (*c* 0,95). Окислением 1 *г* **VII** с помощью OsO_4 в пиридине и $CHCl_3$ (20°, 14 дней) по обычному методу было получено, после хроматографирования, 1 *г* 19α-(H)-тараксастантриола-3β,20α, 21α, т. пл. 280—282° (из этилацетата), $[\alpha]_D - 6°$ (*c* 1,0 в C_5H_5N), 3,21-диацетат, т. пл. 281—282° (из CH_3OH), $[\alpha]_D + 2°$ (*c* 0,9). Гидрирование 650 *мг* **III** в CH_3COOH с PtO_2 (20°, 18 час.) привело к 560 *мг* 19α-(H)-тараксастанола-3β (**XXVI**, лупанол-I), т. пл. 260—260,5° (из $CHCl_3$-CH_3OH), $[\alpha]_D + 12°$ (*c* 0,92), ацетат, т. пл. 252,5—253° (из $CHCl_3$-CH_3OH), $[\alpha]_D + 21°$ (*c* 1,68), бензоат, т. пл. 238—240° (из $CHCl_3$-CH_3OH), $[\alpha]_D + 41°$ (с 0,89). Частичное гидрирование 80 *мг* **XXV** в CH_3COOH на Pd,C (20°, 4 часа) позволило получить, после хроматографирования, 49 *мг* **VII**, т. пл. 252—254°, $[\alpha]_D + 86°$ (*c* 1,02). При полном же гидрировании на PtO_2 в $CHCl_3$ и CH_3COOH (20°, 18 час.) 150 *мг* **XXV** дали 126 *мг* **XXVI**, т. пл. 261,5—262°, $[\alpha]_D + 13°$ (*c* 1,79). При обработке 1,34 *г* **XXI** $(CH_3COO)_4Pb$ в $CHCl_3$ и CH_3COOH (45°, 15 час.; 20°, 14 час.) и хроматографировании выделено 960 *мг* продукта (**XXVII**) с т. пл. 264—298° (разл.; из этилацетата-CH_3OH), $[\alpha]_D + 50°$ (*c* 1,19), $\lambda_{макс}$ (в хлф.) 2560—2580, 3200—3400 А (ε 13100, 150); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 274,5—278° (разл.; из $CHCl_3$-CH_3OH). При дальнейшем окислении CrO_3 в CH_3COOH и $CHCl_3$ (20°, 15 час.) 300 *мг* **XXVII** дали нейтр. (178 *мг*) и кислотную (103 *мг*) фракции. Из первой путем хроматографирования было выделено 89 *мг* **XXVII** и 84 *мг* в-ва с т. пл. 267,5—268° (из $CHCl_3$-CH_3OH), $[\alpha]_D + 30°$ (*c* 0,49) $\lambda_{макс}$ (в сп.) 2100, 2150, 2000, 2250 А (ε 640, 430, 325, 275). Кислая фракция после обработки CH_2N_2 и хроматографирования дала 80 *мг* метилового эфира с т. пл. 237,5—238,5° (из $CHCl_3$-CH_3OH), $\lambda_{макс}$ (C_6H_{14}) 2270—2290 А (ε 8800). Полученные восстановлением 18(α)-олеанандиона-3,19 (J. Chem. Soc. 1952, 2872) 380 *мг* 18α-олеананона-19 (**XXVIII**) дали, при восстановлении Na в $C_5H_{11}OH$ (4 часа) и хроматографировании, 250 *мг* 18α-олеананола-19β (**XXIX**), т. пл. 229—

230° (из CH_3OH-$CHCl_2$), $[\alpha]_D + 31{,}50°$ (*c* 0,9), обработка 55 *мг* которого PCl_5 в пиридине (100°, 1 час) привела после хроматографирования к 40 *мг* Δ^{18}-олеанена (германицена), т. пл. 174—174,5° (из $CHCl_3$-CH_3OH). При восстановлении 162 *мг* **XXVIII** $LiAlH_4$ в эфире (20°, 2 часа) также было получено 120 *мг* **XXIX**, т. пл. 231—232° (из $CHCl_3$-CH_3OH), $[\alpha]_D + 29{,}5°$ (*c* 1,22). Восстановление 0,65 *г* 18α-олеананол-19α-она-3 по методу Кижнера (5 час.) позволило получить 505 *мг* 18α-олеананола-19α, т. пл. 223,5—225° (хроматографирование из $CHCl_3$-сп.), $[\alpha]_D - 3°$ (*c* 1,6), который (130 *мг*) дал, при кипячении с PCl_5 в пиридине (2 часа), 80 *мг* α-лупена, т. пл. 163—165° (из $CHCl_3$-CH_3OH). $[\alpha]_D + 29°$ (*c* 0,45). Все $[\alpha]_D$, кроме отмеченных, определены в $CHCl_3$. Т-ры плавления исправлены. А. К.

25765. Стереохимия α-амиринов. Кори, Уршпрунг (The stereochemistry of the α-amirins. Corey E. J., Ursprung J. J.), Chemistry and Industry, 1954, № 45, 1387—1388 (англ.)

Предложена структура α-амирина (I). На основании литературных данных авторы пришли к выводу, что I и β-амирин обладают *транс-анти-транс*-сочленением колец *A*, *B* и *C*. Конфигурация у $C_{(14)}$ и $C_{(17)}$ выведена на основании сравнения способности урсоловой (II) и олеаноловой (III) к-т к лактонизации, константы лактонизации соответственно 0,11 и 0,33 (в $CHCl_3$), что соответствует ΔF 0,6 *ккал/моль*. *цис*-Сочленение колец кольца *D* и *E* в I доказано на том основании, что метиловые эфиры ацетатов III и 18-изоолеаноловой к-ты (IV, к-та) быстро реагируют с Br_2 с образованием 12-бром-γ-лактонов, т. пл. 224 и 292° соответственно (идентифицированы ИК-спектрами), в то время как метиловый эфир ацетата II не вступает в эту р-цию даже через 24 часа. Последний вывод подтверждается также литературными данными и сравнением оптич. вращения: лактон II $[\alpha]_D + 4°$; лактон III $[\alpha]_D + 19°$; лактон IV $[\alpha]_D + 23°$. Обе CH_3-группы в I у $C_{(19)}$ и $C_{(20)}$ находятся в экваториальном положении, что объясняет устойчивость *D/E-цис*-сочленения к перегруппировкам. Г. С.

25766. Структура фриделина. Изучение реакций расщепления. Кори, Уршпрунг (The structure of friedelin. Degradative studies. Corey E. J., Ursprung J. J.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 13, 3667—3668 (англ.)

Установлено, что фриделин имеет строение (I). Ранее показано (Drake N. S., Haskins W. T., J. Amer. Chem. Soc., 1936, 58, 1684), что при дегидрировании I образуется 1,8-диметилпицен. Наличие CO-группы при $C_{(3)}$ и CH_3-группы при $C_{(4)}$ доказано следующим образом. Трехступенчатым окислением I получен шестичленный C_{28}-лактон (II), т. пл. 228—235°, $[\alpha]^{25}_D + 9{,}6°$. ИК-спектр 1740 $см^{-1}$. Бромирование Δ^2-фриделина (III) с последующим дегидробромированием приводит к диену (IV), т. пл. 240—244°, $[\alpha]^{25}_D + 48{,}4°$, $\lambda_{макс}$ 241 *мμ* (lg ε 4,30). ИК-спектр 883 $см^{-1}$. При бромировании I образуется 2-бромфриделин (V), т. пл. 210° (разл.), $[\alpha]^{25}_D$ —140°, УФ-спектр $\lambda_{макс}$ 311 *мμ*, ИК-спектр 1710 $см^{-1}$. При дегидробромировании V образуется III. При бромировании енолбензоата I получается 4-бромфриделин (VI), т. пл. 196—197° (разл.), $[\alpha]^{25}_D + 90{,}5°$, $\lambda_{макс}$ 310 *мμ*, ИК-спектр 1715 $см^{-1}$. Последний легко дегидробромируется при действии CH_3COOAg, давая ненасыщ. несопряженный кетон (VII), т. пл. 247—248°, $[\alpha]^{25}_D - 48{,}6°$, $\lambda_{макс}$ 290 *мμ*, ИК-спектр 1710 $см^{-1}$, не изомеризующийся в сопряженный кетон. При восстановлении VII по Кижнеру образуется олефин, т. пл. 221—222°, отличающийся от III и от Δ^3-фриделина, следовательно при дегидробромировании VI имеет место миграция CH_3-группы при $C_{(5)}$. На основании данных по изменению величин молекулярного вращения показано, что в V и VI H (при $C_{(10)}$) и Br имеют α-, а CH_3-группа при $C_{(5)}$ — β-ориентацию. Последовательное окисление норфриделендиона (VIII) H_2O_2 и озоном дает насыщ. тетрациклич. кетон (IX). Наличие CH_3-группы при $C_{(5)}$ подтверждается обработкой IX избытком DBr, причем обменивается один H. При окислении VIII щел. H_2O_2 образуется β,γ-ненасыщ. к-та (X). Окисление метилового эфира X $Na_2Cr_2O_7$ дает ненасыщ. кетоэфир (XI), т. пл. 150—151°, $[\alpha]^{25}_D - 42{,}7°$, $\lambda_{макс}$ 247 *мμ* (lg ε 3,97), ИК-спектр 1742 $см^{-1}$. При омылении XI получается ненасыщ. кетон, т. пл. 191—192°, $[\alpha]^{25}_D - 19{,}5°$, УФ-спектр 248 *мμ* (lg ε 3,94), ИК-спектр 1664 $см^{-1}$, при гидрировании которого образуется насыщ. кетон (XII), т. пл. 195—197°, $[\alpha]^{25}_D + 42{,}5°$, ИК-спектр 1707 $см^{-1}$. Присутствие H при $C_{(8)}$ доказано на основании обмена XII с DBr (обменивается 3H) и путем трехступенчатого превращения X в кетокислоту (XIII), метиловый эфир, т. пл. 132—133°, $[\alpha]^{25}_D + 21{,}1°$, ИК-спектр 1736, 1713, 1696 $см^{-1}$. На основании рентгенограмм и хим. данных авторы считают, что в I кольца *B* и *C*, *C* и *D* находятся в *транс*-положении. Предполагается, что CH_3-группы расположены у атомов $C_{(13)}$, $C_{(14)}$, $C_{(17)}$ и $C_{(19)}$ или $C_{(20)}$. С. А.

25767. Бутироспермол и «бассеол». Досон, Холсалл, Джонс, Микинс, Филлипс (Butyrospermol and «basseol». Dawson M. C., Halsall T. G., Jones E. R. H., Meakins G. D., Phillips P. C.), Chemistry and Industry, 1955, № 29, 918—919 (англ.)

Найдено, что бассеол, выделенный из орехов растения бассия, представляет собой смесь, состоящую из ацетата бутироспермола (I) и 15—20% β-амирина. I содержит две двойные связи. При каталитич. гидрировании I в CH_3COOH одна из них насыщается, другая мигрирует, в результате чего образуется ацетат дигидроэйфола. С. А.

25768. Строение хандианола. Гонсалес, Бретон, Бретон (The constitution of handianol. González A. G., Bretón J. L., Bretón C.), Chemistry and Industry, 1955, № 15, 416—417 (англ.)

На основании хим. превращений тритерпенового спирта хандианола (I), т. пл. 97—112° (сольват), $[\alpha]_D$

$+47°$ (*с* 1,8), выделенного ранее из латекса некоторых видов *Euphorbiae* высказано мнение, что **I** идентичен с описанным (Barton D. H. R., J. Chem. Soc., 1951, 1444) циклоартенолом; ацетат **I** (**II**), т. пл. 118,5°, $[\alpha]_D +54°$ (*с* 3,03); бензоат **I**, т. пл. 129°, $[\alpha]_D +54°$ (*с* 0,83, хлф). **I** превращен в кетон, т. пл. 105—107°; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 225—227°. При гидрировании **II** получают дигидропроизводное с т. пл. 130°, $[\alpha]_D +55°$ (*с* 5,62), которое при обработке смесью HCl (к-та)-CH_3COOH дает смесь изомеров, т. пл. 135—137°, $[\alpha]_D +54°$ (*с* 4,82). Окисление этой смеси CrO_3 в CH_3COOH при 80° приводит к ацетату Δ^9-ланостенола, т. пл. 170—171°, а обработка надбензойной к-той при 18° — к окиси (**III**) с т. пл. 182—183°. Действием 2 н. р-ра H_2SO_4 **III** дегидратируют до ацетата $\Delta^{7,9}$-ланостадиенола, т. пл. 160—162°, $[\alpha]_D +88°$ (*с* 0,1), $\lambda_{макс}$ 244, 252 *мμ* (ε 286, 267). Окислением **II** с CrO_3 получают ацетат хандианолово*й* к-ты (**IV**), гидролиз которого приводит к свободной к-те, т. пл. 223—224°. Последнюю окисляют до кетокислоты, т. пл. 170—178°; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 214—215°. При изомеризации в кислой среде **IV** переходит в ацетат изохандиаyоловой к-ты, т. пл. 225—226°. $[\alpha]_D$ определены в $CHCl_3$. Г. С.

25769. О стереохимии сумарезинолевой кислоты и ее превращении в олеаноловую кислоту. Дьерасси, Томас, Егер (Über die Stereochemie der Sumaresinolsäure und deren Überführung in Oleanolsäure. Djerassi C., Thomas G. H., Jeger O.), Helv. chim. acta, 1955, **38**, № 5, 1304—1307 (нем.; рез. англ.)

С целью выяснения конфигурации атомов $C_{(3)}$, $C_{(6)}$ и $C_{(5)}$ в сумарезиноловой к-те (**Ia**), ацетат ее метилового эфира (**Iб**) окислен в ацетат метилового эфира кетокислоты (**IIa**), который гидролизован в метиловый эфир оксикетокислоты (**IIб**) и затем восстановлен по измененному методу Кижнера — Вольфа в олеаноловую к-ту (**Iв**), идентифицированную в виде ацетата метилового эфира (**Iг**); кроме **Iв** из реакционной массы изолирована также исходная **IIa**. Ранее описанная перегруппировка в кольце A (Ruzicka, Norymberski, Jeger, Helv. chim. acta, 1945, **28**, 380) на основании стереоэлектронных представлений возможна лишь при 3β-окси-5α-конфигурации или при 3α-окси-5β-конфигурации. Последняя отпадает, так как предполагает инверсию у $C_{(3)}$ и $C_{(5)}$ перед восстановлением **I** а в **Iв**, что невероятно, так как из реакционной массы изолирована неизмененная **IIб**. Авторы выводят, что гидроксил у $C_{(6)}$ имеет аксиальное положение (6 β), так как ацетилируется лишь при очень жестких условиях.

IIa,б Ia—д

Ia R=H, R′=COOH, R″=OH
Iб R=CH₃CO, R′=COOCH₃, R″=OH
Iв R=R″=H, R′=COOH
Iг R=CH₃CO, R′=COOCH₃, R″=H
Iд R=H, R′=CH₂OH, R″=OH
IIa R=CH₃CO, R′=COOCH₃
IIб R=H, R′=COOCH₃

Следующим доказательством этого является восстановление **IIa** в триол (**Iд**), который образуется в тех же условиях из **Iб**, поскольку опытом установлено, что пространственно сильно затрудненные кетоны при восстановлении дают спирты с аксиальным положением гидроксила. Следовательно, для **Ia** доказано строение как 6β-оксиолеаноловой к-ты. 1,0 *г* **Iб** в 30 *мл* пиридина окислены 1,0 *г* CrO_3 (18 час., ~20°), получено 780 *мг* **IIa**, т. пл. 290—293°, после хроматографии и кристаллизации из CH_3OH. Гидролиз **IIa** метиловоспирт. KOH дает **IIб**, т. пл. 197—199° (из CH_3OH). К Na-алкоголяту, полученному из 1,0 *г* Na и 50 *мл* диэтиленгликоля, добавлен **IIб** и по каплям безводн. гидразин (получен из 50 *мл* 80%-ного гидразина нагреванием с 50 *г* NaOH), затем гидразин отогнан до повышения т-ры кипения до 210°. После обычной переработки продукт р-ции метилирован CH_2N_2 и ацетилирован $(CH_3CO)_2O$ в пиридине. Ацетаты метиловых эфиров хроматографированы на 9 *г* Al_2O_3, получено 98 *мг* **Iг**, выход 33%, т. пл. 221—223°, $[\alpha]_D^{24} +70°$ (*с* 1,045). Проба смешения и ИК-спектр показали идентичность с заведомым ацетатом метилового эфира **Iв**. Хроматографированием выделено также 43 *мл* **IIa**, т. пл. 289—292°, $[\alpha]_D^{24} +49°$ (*с* 0,59). 150 *мг* **Iб** восстановлены $LiAlH_4$ в эфире (20 час.), получено 115 *мг* **Iд**, т. пл. 266—271°, $[\alpha]_D^{24} +54,3°$ (*с* 108). Восстановление 125 *мг* **IIa** в тех же условиях дало 90 *мг* **Iд**, т. пл. 265—269°, $[\alpha]_D^{24} +55,2°$ (*с* 1,31). Г. П.

25770. Тритерпеновые сапонины. Сокольская А. М., Манион Л. Н., Вестн. АН КазССР, 1955, № 4, 74—80

Обзор. Библ. 48 назв. Г. М.

25771. Некоторые аспекты стереохимии С-20-стероидов. Клайн (Some aspects of the stereochemistry of C-20. Klyne W.), Ciba Foundat. Colloq. Endocrinol., 1953, **7**, 127—141 (англ.)

Обзорный доклад и дискуссия о стереохимии стероидов. Библ. 50 назв. М. Г.

25772. Синтетические аналоги кортикоидных гормонов. I. Производные гомогентизиновой к-ты и α, 2,5-триоксиацетофенона из 2,5-диацетокси-α-диазоацетофенона. Клёцел, Дейтон, Абадир (Synthetic analogs of cortical hormones. I. Homogentisic acid and α, 2,5-trihydroxyacetophenone derivatives from 2,5-diacetoxy-α-diazoacetophenone. Kloetzel Milton C., Dayton Rhodes P., Abadir B. Y.), J. Organ. Chem., 1955, **20**, № 1, 38—49 (англ.)

Синтезированы простейшие аналоги кортикоидных гормонов с целью изучения их физиологич. активности. 2,5-диацетоксибензойную к-ту (**I**) переводят в хлорангидрид **I** (**II**), который действием CH_2N_2 превращают в 2,5-диацетокси-α-диазоацетофенон (**III**). Перегруппировкой Вольфа в CH_3OH и C_2H_5OH из **III** получают соответственно метиловый (**IV**) или этиловый (**V**) эфиры 2,5-диацетоксифенилуксусной к-ты. Гидролиз **IV** или **V** с HCl (газ) в соответствующем спирте приводит к метиловому (**VI**) или этиловому (**VII**) эфирам гомогентизиновой к-ты (**VIII**). При проведении гидролиза **IV** в водн. HCl сразу получают **VIII**. Р-цией **III** с HBr (газ) или HCl (газ) в эфире синтезируют 2,5-диацетокси-α-бромацетофенон (**IX**) или соответствующий Cl-аналог (**X**). При проведении этой р-ции в CH_3COOH с последующим гидролизом (HBr или HCl в CH_3OH) приготовляют α-бром-2,5-диоксиацетофенон (**XI**) или его Cl-аналог (**XII**), образующие при ацетилировании посредством $(CH_3CO)_2O$ в присутствии H_2SO_4 соответствующие 5-моноацетаты (**XIII**) или (**XIV**). При действии CH_3COOAg **IX** дает α, 2,5-триацетоксиацетофенон (**XV**), в то время как **XIII** в тех же условиях циклизуется с образованием 5-ацетоксикумаранона (**XVI**), полученного также обработкой **III** CH_3COOH и $(CH_3CO)_2O$ в присутствии H_2SO_4. При проведении последней р-ции без H_2SO_4 образуется **XV**. При обработке **XIV** CH_3COONa в C_2H_5OH также выделяют **XVI**. Аналогично **XI** или **XII** дают 5-оксикумаранон (**XVII**). Р-ция **X** с CH_3COONa в CH_3COOH-$(CH_3CO)_2O$ приводит к смеси **XIV**, α, 5-диацетокси-2-оксиацетофенона (**XVIII**) и 6-ацетокси-3-хлор-2-метилхромона (**XIX**). При обра-

ботке **III** 15%-ным р-ром H_2SO_4 выделяют α, 2,5-триоксиацетофенон (**XX**), полученный также гидролизом **XV**. Ацетилирование **XX** в мягких условиях приводит к α, 5-диацетату **XX** (**XXI**). При действии $BrCH_2COBr$ на 1,4-диметоксибензол (**XXII**) в присутствии $AlBr_3$ получают главным образом 5-метоксипроизводное **XI** (**XXIII**) наряду с монобромацетатом **XI** (**XXIV**) и следами **XI**. Деметилирование **XXIII** или **XXIV** приводит к **XI**. Аналогичная р-ция **XXII** с $ClCH_2COCl$ приводит к известному 2,5-диметиловому эфиру **XII** (**XXV**), который при деметилировании с $AlBr_3$ дает **XII**. Окислением **XI**, **XII** или 2,5-диоксиацетофенона (**XXVI**) с Ag_2O приготовляют соответственно 2-бромацетил-1,4-бензохинон (**XXVII**), его Cl-аналог (**XXVIII**) или 2-ацетил-1,4-бензохинон (**XXIX**). При восстановлении **XXVIII** водн. р-ром SO_2 образуется **XII**, соответственно **XXIX** с $Na_2S_2O_4$ дает **XXVI**. В-ва **XV**, **XX** и **XXI** не обладают заметной кортикоидной активностью в дозах до 500 *мг/кг* при испытании на адреналэктомированных мышах. Ацетилированием гентизиновой к-ты $(CH_3CO)_2O$ в присутствии H_2SO_4 получают **I**, т. пл. 119—121° (из бзл.-лигр.). Обработка **I** $SOCl_2$ в смеси эфир-C_6H_6 приводит к **II**, т. пл. 93—94,5° (из бзл.-*н*-гептана). При действии CH_2N_2 в смеси эфир-C_6H_6 **II** дает **III**, выход 89%, т. пл. 90—91° (из эф.). К суспензии Ag_2O (из 0,75 *мл* 10%-ного р-ра $AgNO_3$) в 10 *мл* абс. CH_3OH при 60—65° прибавляют 1 *г* **III** и выделяют **IV**, выход 82%, т. пл. 65,5—66,3° (из водн. CH_3OH). Аналогично приготовляют в C_2H_5OH **V**, выход 84%, т. пл. 42,5—44° (из водн. сп.). **IV** гидролизуют (65 час., 20°) в среде CH_3OH, содержащего HCl (газ) и получают **VI**, выход 94%, т. пл. 119,5—120,5° (из воды). Аналогично **V** дает **VII**, выход 50%, т. пл. 117—117,5° (из воды). **IV** кипятят (12 час.) с 30 *мл* конц. HCl и 30 *мл* воды и получают **VIII**, выход 48%, т. пл. 142—144° (из этилацетата-гексана). 2,5 *г* **III** обрабатывают (20°, 10 мин.) 15 *мл* CH_3COOH, содержащей HBr (газ.). Продукт растворяют в 15 *мл* абс. CH_3OH, насыщ. HBr (газ). Через 18 час. выделяют **XI**, выход 59%, т. пл. 117,5—119° (из бзл.). Аналогично, но с HCl (газ) приготовляют **XII**, выход 53%, т. пл. 132—133° (из бзл.). Р-ция **XI** с CH_3COBr приводит к **XIII**, выход 61,5%, т. пл. 143,5—144° (из эф. или бзл.). Аналогично **XII** с CH_3COCl дает **XIV**, выход 72,5%, т. пл. 151—152° (из эф.). Смесь 0,4 *г* **XIII**, 0,245 *г* CH_3COOAg кипятят (1 час) в 10 *мл* сухого толуола или CH_3COOH, фильтруют, упаривают досуха и выделяют **XVI**, выход 54%, т. пл. 95—96° (из эф.-петр. эф.). Смесь 0,89 *г* **XIV** и 1,57 *г* $NaOCOCH_3 \cdot 3H_2O$ кипятят (15 мин.) в 20 *мл* C_2H_5OH, выделяют **XVI**, выход 0,37 *г*. Аналогично **XI** переходит в **XVII**, т. пл. 152—153° (из изопропилового эф.). **XII** также дает **XVII**, выход 72%. **XVII** в р-ре C_6H_6 обрабатывают CH_2N_2 (20°, 70 час) и получают 5-метоксикумаранон, выход 50%, т. пл. 92,5—93,5° (из CH_3OH). Ацетилированием **XVII** приготовляют 3,5-диацетоксикумарон, выход 90%, т. пл. 85,5—86,5° (из абс. CH_3OH). Через р-р 1 *г* **III** в 50 *мл* эфира пропускают HCl (газ), выделяют **X**, выход 98%, т. пл. 67—68° (из абс. сп.). Ацетилирование **XII** $(CH_3CO)_2O$ в присутствии H_2SO_4 приводит к **X**, выход 97%. Р-р 1 *г* **XII** в 4 *мл* $(CH_3CO)_2O$, содержащего 1 каплю конц. H_2SO_4, нагревают 2 часа при 100°, прибавляют 0,6 *г* плавленного CH_3COONa, снова нагревают 2 часа и оставляют на 22 часа при 20°. Из кристаллич. фракции выделяют 0,1 *г* **XVIII**, т. пл. 97,5—99° (из бзл.-петр. эф.). Их маслообразной фракции получают 0,166 *г* **XIX**, т. пл. 163—163,5° (из абс. сп.). Из спирт. маточного р-ра от **XIX** водой осаждают 104 *мг* **XIV**. При действии HBr в эфире **III** дает **IX**, т. пл. 72—73° (из абс. сп.), полученный также взаимодействием **XI** с $(CH_3CO)_2O$ в присутствии H_2SO_4 (выход колич.). Смесь 0,5 *г* **IX**, 0,27 *г* $AgOCOCH_3$ и 25 *мл* лед. CH_3COOH кипятят 1 час и выделяют **XV**, выход 69%, т. пл. 77,5—78° (из CH_3OH). 0,4 *г* **III** обрабатывают (56°, 15 час.) 5 *мл* лед. CH_3COOH, получают **XV**, выход 55%. 0,8 *г* **III** прибавляют (0°) к 8 *мл* CH_3COOH, содержащей $(CH_3CO)_2O$ и конц. H_2SO_4, выделяют **XVI**, выход 37%, Смесь 0,2 *г* **XV**, 2,6 *мл* воды, 0,4 *мл* конц. HCl и 0,1 *мл* конц. HJ кипятят 5 мин. и охлаждают до 5°, выделяется **XX**, выход 91%, т. пл. 157—158° (из эф.). Смесь 0,25 *г* **III**, 1 *мл* C_2H_5OH и 10 *мл* 15%-ного р-ра H_2SO_4 кипятят 35 мин., экстрагируют эфиром и выделяют **XX**, выход 62%; озазон, т. пл. 191—192° (из водн. сп.). Ацетилированием **XX** с CH_3COCl в безводн. C_6H_6 синтезируют **XXI**, выход 94%, т. пл. 97,5—99° (из эф.). Обработка 73 *мг* **XXI** 2 *мл* CH_3COCl (кипячение 19 час., 154 часа при 20°) приводит к **XV**, выход 89%. Р-цией Фриделя—Крафтса из 27,6 *г* **XXII**, 28 *мг* $BrCH_2COBr$ и 53,4 *г* безводн. $AlBr_3$ (73 часа, 20°) получают смесь, которую подвергают кристаллизации из C_2H_5OH. Выделяют 9,05 *г* **XXIV**, т. пл. 106—107° (из сп.); ацетат, т. пл. 79—81° (из этилацетата-петр. эф. или абс. сп.). Из маточного р-ра при упаривании выпадает 13 *г* **XXIII**, т. пл. 65—66° (из эф.-петр. эф.). Остаток упаривают и обрабатывают CCl_4, экстракт упаривают, C_6H_6 извлекают 0,8 *г* **XI**. Нерастворимый в C_6H_6 остаток (1,55 *г*) имеет т. пл. 165—166° (из CH_3COOH). Гидролиз **XXIV** в CH_3OH, содержащем HBr, приводит к **XI**, выход 87%. Деметилированием **XXIII** безводн. $AlBr_3$ в CS_2 (20°, 432 часа) получают **XI**, выход 87%. При обработке по методу Ауверса и Поля (Liebigs Ann. Chem., 1914, **405**, 243) **XXIII** дает известный 5-метоксикумаранон, выход 69%. Деметилированием **XXV** ($AlBr_3$, в CS_2, 20°, 160 час.) синтезируют **XII**, выход 72%. При проведении этой р-ции в кипящем CS_2 (6 час.) выделяют немного **XI**. Деметилирование диметоксиацетофенона ($AlBr_3$, CS_2, кипячение 90 мин. (за счет теплоты р-ции), 20°, 7 дней) приводит к **XXVI**, выход 96%, т. пл. 201—202° (из сп.). Смесь 1 *г* **XXVI**, 1,5 *г* безводн. $MgSO_4$, 10 *мл* C_6H_6 и Ag_2O (из 5,5 *г* $AgNO_3$) встряхивают 30 мин., смесь фильтруют, фильтраты упаривают и выделяют **XXIX**, выход 91%, т. пл. 65,5—66,5° (сублимация 40—75° при 1 *мм*). Аналогично **XII** дает **XXVIII**, выход 61%, т. пл. 61—62° (сублимация); **XI** переходит в **XXVII**, выход 17%, т. пл. 60—61° (сублимация). Г. С.

25773. Пространственная направленность гидрирования Δ^4- и Δ^5-стероидов. Хадлер (The steric course of hydrogenation of Δ^4 and Δ^5 steroids. Hadler H. I.), Experientia, 1955, **11**, № 5, 175—177 (англ.)

Известно, что при каталитич. гидрировании Δ^4-стероидов (**I**) в нейтр. среде образуются главным образом *A/B-цис*-соединения, в то время как Δ^5-стероиды (**II**) дают в основном *A/B-транс*-изомеры. Автор объясняет этот факт, рассматривая возможность образования тех или иных комплексов **I** (или **II**) с водородом и катализатором. Присоединение водорода к замещ. циклогексанам пространственно затруднено в случае аксиальных заместителей в мета-положении и не затрудняется, если мета-заместители занимают экваториальное положение. В случае **I** присоединение водорода из α-области приводит к комплексу, в котором аксиальное положение занимают мета-Н-атомы при $C_{(1)}$, $C_{(3)}$, $C_{(7)}$ и $C_{(9)}$, а присоединение водорода из β-области к комплексу, в котором аксиальное положение занимают только мета-Н-атомы, при $C_{(1)}$ и $C_{(3)}$. Поэтому во втором случае пространственные затруднения меньше и гидрирование приводит к *A/B-цис*-соединениям. При гидрировании **II** присоединение водорода из α-области приводит к комплексу, в котором из всех возможных мета-заместителей аксиальное положение занимают водороды при $C_{(1)}$, $C_{(3)}$, $C_{(7)}$ и $C_{(9)}$. В случае присоединения водорода из β-области аксиальными мета-заместителями являются водороды

при $C_{(1)}$, $C_{(3)}$ и $C_{(8)}$ и ангулярная CH_3-группа при $C_{(10)}$. Таким образом пространственные затруднения меньше в первом случае, а гидрирование приводит к *A/B-транс*-стероидам. Приведенные рассуждения не применимы к гидрированию в кислой или щел. среде, протекающему по другому механизму. Однако и в этих условиях гидрирование II приводит преимущественно к *A/B-транс*-стероидам, поскольку у II в отличие от I сказывается пространственное влияние $C_{(10)}$-ангулярной группы. Л. Б.

25774. О роданировании стероидов. I. Роданирование холестерина. Фредериксен, Лисберг (Über die Rhodanierung von Steroiden. I. Die Rhodanierung von Cholesterin. Frederiksen Erling, Liisberg Sv.), Chem. Ber., 1955, **88**, № 5, 684—685 (нем.)

Найдено, что холестерин (I) и его бензоат реагируют с роданом при облучении УФ-светом, образуя соответствующие 7-тиоцианохолестерин (II) и его бензоат. Смесь 250 *мл* р-ра родана в эфире (из 50 *г* PbSCN), р-ра 25 *г* I в 250 *мл* эфира и 2,5 *мл* лед. CH_3COOH облучают УФ-светом 1 час при 10—15°, выпадает II, выход 20 *г*, т. пл. 139—140° (из этилацетата), $[\alpha]^{20}_D -350°$ (хлф.). Аналогично из 50 *г* бензоата I получают бензоат II, выход 40 *г*, т. пл. 164—165° (из хлф.-петр. эф.), $[\alpha]^{20}_D -224°$ (хлф.). Р-р 1 *г* II в 10 *мл* $C_5H_{11}OH$ кипятят (0,5 часа) с р-ром 2 *г* Na_2CO_3 в 50 *мл* воды, получают 7β-оксихолестерин, выход 0,8 *г*, т. пл. 184—185° (из сп.), $[\alpha]^{20}_D -84,6°$ (хлф.). К кипящей смеси 70 *мл* диэтиланилина и 20 *г* BaO прибавляют сразу 10 *г* бензоата II, через 2 мин. смесь выливают в разб. HCl (к-та), эфиром извлекают бензоат 7-дегидрохолестерина; выход 3 *г*, т. пл. 139—140°, $\lambda_{макс}$ (сп.) 229, 271, 281, 292 *мμ*. 0,8 *г* II кипятят (2 часа) с 1 *г* NaJ в 25 *мл* ацетона. После обработки выделяют $\Delta^{2,4,6}$-холестатриен, выход 0,62 *г*, т. пл. 76—77° (из ацетона-CH_3OH), $\lambda_{макс}$ (сп.) 305 *мμ*, $[\alpha]^{20}_D -20°$ (хлф.). 1 *г* II кипятят 2 часа с р-ром 1 *г* конц. H_2SO_4 в 30 *мл* эфира, получают бихолестатриен, выход 0,3 *г*, т. пл. 255—256° (из хлф.-ацетона), $[\alpha]^{20}_D -284°$ (хлф.), $\lambda_{макс}$ (в сп.) 253, 262, 338, 353, 271 *мμ*. Восстановлением 0,55 *г* II $LiAlH_4$ в эфире синтезируют 7-меркаптохолестерин (III), выход 0,36 *г*, т. пл. 143—144° (из ацетона), $[\alpha]^{20}_D -182°$ (хлф.). К р-ру 4,2 *г* III в 75 *мл* спирта прибавляют спирт. р-р 1,3 *г* J_2. Выпадает ди-(холестерил-7)-дисульфид, выход 3,4 *г*, т. пл. 230—231° (из амилацетата), $[\alpha]^{20}_D -351°$ (хлф.). Г. С.

22775. CN⁻-ион как буферирующий катализатор переэтерификации в неводной среде. Питерсен (Cyanide ion as a catalyst for transesterification. Nonaqueous buffering. Petersen Quentin R.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 7, 1743—1745 (англ.)

Переэтерификация некоторых сложных эфиров гладко идет в присутствии р-ра KCN в CH_3OH. Метод позволяет получить в чистом виде 7-кетохолестерин (I) из его ацетата (Ia), обычное омыление которого осложнено отщеплением CH_3COOH (Barnett J., J. Chem. Soc., 1946, 528). Автор объясняет каталитич. действие KCN наличием постоянной конц-ии RO^--иона по ур-нию: $ROH + CN^- = RO^- + HCN$. 0,43 *г* ацетата холестерина (II — спирт) или Ia с 0,30 *г* KCN кипятят несколько часов в 50 *мл* безводн. CH_3OH или со стехиометрич. кол-вом воды; образующийся II (или I) высаживают водой и извлекают эфиром, выход 94—100%. При ~20° тот же процесс идет 3 суток. Аналогично из 1,34 *г втор*-бутилового или 1,47 *г* циклогексилового эфира 3,5-динитробензойной к-ты (III—к-та) и 0,35 *г* KCN в 70 *мл* абс. CH_3OH получают метиловый эфир III с выходом 39 и 50% соответственно. Продукт хроматографируют в C_6H_6 на флоризиле. 0,83 *г* циклогексилового эфира *n*-иодбензойной к-ты (IV — к-та), т. пл. 42—43° (из водн. CH_3OH; испр.) (из 2 *г* $C_6H_{11}OH$ и 6 *г* хлорангидрида IV в C_5H_5N, при 0°, хроматография на флоризиле в технич. гексане) кипятят с 0,08 *г* KCN в 25 *мл* безводн. CH_3OH, получают метиловый эфир IV (IVa), выход 70%, выход IV 8%. Кипячением 5,8 *г* II и 4 *г* хлорангидрида IV в C_5H_5N получают *n*-иодбензоат II (V), выход 73%, т. пл. 183—184° (из бзл.-CH_3OH; испр.), $[\alpha]^{28}_D +2,4°$ (*c* 2,17). Смеси р-ра V в абс. C_6H_6 и KCN в абс. CH_3OH кипятят 18 час.; после хроматографирования на Al_2O_3 получают II, выход колич. и IVa, выход 85%. Смесь 1 *г* V и 0,5 *г* KCN в 200 *мл* циклогексанола кипятят 6 час., остаток хроматографируют в C_3H_6 на флоризиле, C_6H_6 вымывают циклогексиловый эфир IV, выход 54%, и ацетоном — II, выход 80%. Попытки получить этим методом Δ^4-холестенол-7β-он-3 из его бензоата привели лишь к $\Delta^{4,6}$-холестадиенону-3. Г. К.

25776. Фенилглиоксилаты стероидных спиртов. Рейх (Phenylglyoxylates of steroid alcohols. Reich Hans), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 9, 2562—2563 (англ.)

d-Камфор-10-сульфонаты стероидных спиртов не пригодны для спектроскопич. исследований, так как их не удается перевести с хорошими выходами в соответствующие динитрофенилгидразоны. Показано, что фенилглиоксилаты стероидных спиртов легко дают динитрофенилгидразоны, из которых при обработке $KHCO_3$ в водн. CH_3OH количественно могут быть возвращены исходные спирты. Динитрофенилгидразон этилового эфира *d*-камфор-10-сульфокислоты, т. пл. 156—158° (из хлф.-сп), $\lambda_{макс}$ (хлф.) 362 *мμ*. Обработкой (20°, 12 час.) холестерина (I) *d*-камфорсульфохлоридом-10 в пиридине получают соответствующий *d*-камфор-10-сульфонат I, т. пл. 162—164,5° (из эф.-CH_3OH); динитрофенилгидразон, т. пл. 97—102° (из хлф.-сп.). Динитрофенилгидразон фенилглиоксилата холестанола-3β после очистки хроматографированием на Al_2O_3 (вымывают смесью гексан-C_6H_6, 2 : 3 или 1 : 4) имеет т. пл. 244—246,5° (из хлф.-сп.), $\lambda_{макс}$ (хлф.) 387 *мμ*. I этерифицируют хлорангидридом фенилглиоксиловой к-ты и продукт р-ции хроматографируют на Al_2O_3. Смесью гексан-бензол (7 : 3) вымывают фенилглиоксилат I, т. пл. 120—122° (из эф.-CH_3OH); динитрофенилгидразон, т. пл. 233—235° (из хлф.-сп.), $\lambda_{макс}$ (хлф.) 387 *мμ*. Фенилглиоксилат дегидроэпиандростерона имеет т. пл. 186—187° (из хлф.-CH_3OH); бисдинитрофенилгидразон, т. пл. 264—266° (разл.; из хлф.-сп.). $\lambda_{макс}$ (хлф.) 372 *мμ*. Г. С.

25777. Водородная связь в 7-кетохолестерине и новая изоморфная форма ацетата 7-кетохолестерина. Розенкранц, Гат (Hydrogen bonding in 7-ketocholesterol and a new isomorph of 7-ketocholesteryl acetate. Rosenkrantz Harris, Gut Marcel), Science, 1954, **120**, № 3129, 1035—1036 (англ.)

УФ-спектр ацетата 7-кетохолестерина (I) не показывает поглощения в нейтр. (изооктан) и кислой [$(CH_3CO)_2O$ и CH_3COCl] средах, в то время как в щел. (0,07 н. р-р гидроокиси тетраметиламмония в 90%-ном спирте) среде наблюдается максимум поглощения при 285 *мμ*, величина которого соответствует приблизительно 20% промежуточного в-ва (возможно $\Delta^{5,7}$-диена). Эти данные и невозможность получения енолацетата I обычным хим. способом указывают на отсутствие в значительной степени таутомерии в I. С другой стороны, в ряде предыдущих работ (J. Biol. Chem., 1946, **163**, 375; 1947, **171**, 523; 1952, **195**, 503, 509; Jones R. N. и

др. J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 2820) было показано наличие двух абсорбционных полос в области 3640 и 3280 $см^{-1}$, что может быть объяснено образованием межмолекулярной водородной связи в 7-кетохолестерине. Наличием этой водородной связи объясняется трудность синтеза енолацетата **I**. С. А.

25778. Получение этилентиокеталей. Физер (Preparation of ethylenethioketals. Fieser Louis F.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 7, 1945—1947 (англ.)

При конденсации кетонов с $HSCH_2CH_2SH$ (**I**) или $HSCH_2CH_2OH$ (**II**) в присутствии $BF_3 \cdot (C_2H_5)_2O$ (**III**) образуются производные тиокеталей или гемитиокеталей. Эта р-ция идет и с кетонами ряда стероидов (хорошо растворяются в **I**). Возможность установить строение дикетона превращением его в моноэтилентиокеталь с последующим обессериванием показана на холестандионе-3,6 (**IV**) и Δ^4-холестендионе-3,6 (**V**). Бензил (**VI**) даже с избытком **I** образует только монотиокеталь. Проведено сравнение молекулярного вращения для соответствующих кетонов, циклич. кеталей, гемитиокеталей и дитиокеталей. 0,18 *г* **IV** и 0,2 *мл* **I** обработаны 0,2 *мл* **III** и через 5 мин. 8 *мл* CH_3OH, выделен бисэтилентиокеталь **IV** (**VII**), выход 94%, т. пл. 219—220° (из гексана), $[\alpha]_D + 30,4°$ (*c* 1,09; хлф), **VII** получен аналогично из Δ^4-холестенол-6β-она-3 и Δ^4-холестенол-6α-она-3. Кипячением **VII** в абс. спирте (~12 час.) со скелетным Ni получают холестан. Из 1 *г* ацетата Δ^4-холестенол-6β-она-3, 1 *мл* **I** и 1 *мл* **III** получают 0,97 *г* (неочищ.) изомерного **VII** бисэтилентиокеталя (очищен хроматографией на Al_2O_3), т. пл. 130—132° (из этилацетата + CH_3OH). 2 *г* **IV** в 80 *мл* CH_3COOH обрабатывают (25°, 5 час.) 45 *мл* CH_3COOH, содержащей 0,6 *г* **I** и 8 *мл* **III**. Фильтрат после отделения 0,85 *г* **VII** извлекают эфиром, извлеченный продукт хроматографируют, выделяют 0,67 *г* 3-моноэтилентиокеталя **IV** (**VIII**), т. пл. 131—132° (из CH_3OH), $[\alpha]_D + 24,4°$ (*c* 2,09; хлф.), λ (хлф.) 5,87 μ. Обессериванием 0,62 *г* **VIII** со скелетным Ni в диоксане (7 час.) получают 0,38 *г* (неочищ.) холестанона-6 (**IX**), т. пл. 101—102° (из ацетона-CH_3OH), $[\alpha]_D + 2,2°$ (*c* 1,95; хлф.), λ (хлф.) 5,87 μ; оксим, т. пл. 189—193° λ (хлф.) 5,79 μ. Р-р 1 *г* **V** в 20 *мл* CH_3COOH обрабатывают при 25° 0,5 *мл* **I** и 1 *мл* **III**, получают 0,8 *г* бисэтилентиокеталя **V** (**X**), т. пл. 202—203° (из CH_3COOH), $[\alpha]_D + 86,1°$ (*c* 1,21; хлф.). При обессеривании **X** получен продукт с т. пл. 66—67°, $[\alpha]_D + 15°$ (*c* 1,79; хлф.), вероятно, смесь Δ^4- и Δ^5-холестенов, Из 1 *г* **V** в 40 *мл* CH_3COOH, 22 *мл* р-ра **I** (1,33 *г* **I** растворяют в 100 *мл* CH_3COOH) и 4 *мл* **III** получают 0,3 *г* 3-моноэтилентиокеталя **V** (**XI**), т. пл. 158,5—159,5° (из гексана), $[\alpha]_D + 81,2°$ (*c* 2,03; хлф.), λ (сп.) 244 *mμ* (7170), λ (хлф.) 5,93, 6,19 μ. При обессеривании с активным скелетным Ni **XI** превращается в **IX**; с Ni предварительным дезактивированным кипячением с ацетоном **XI** дает Δ^4-холестенон-6, т. пл. 108—109° (из сп.), $[\alpha]_D + 31,6°$ (*c* 1,43; хлф.), λ (хлф.) 6, 6, 20 *mμ*, λ (сп.) 242 *mμ* (3846). Из 0,6 *г* холестанона (**XII**), 1 *мл* **I** в 15 *мл* горячей CH_3COOH и 1 *мл* **III** получают этилентиокеталь **XII**, выход 92%, т. пл. 146,5—147,5° (из диоксана + сп.), $[\alpha]_D + 32,0°$ (*c* 2,09; хлф.). Из 0,13 *г* **XII** в 6 *мл* CH_3COOH, 0,2 *мл* **II** и 0,5 *мл* **III** при 25° получено 0,104 *г* этиленгемитиокеталя **XII**, т. пл. 133—134°, $[\alpha]_D + 24,8°$ (*c* 0,681; хлф.). К суспензии 0,368 *г* Δ^5-холестенона-3 (**XIII**) в 10 *мл* CH_3COOH прибавлено 0,4 *мл* **II** и 1 *мл* **III**, получено 0,076 *г* этиленгемитиокеталя **XIII**, т. пл. 136—137° (из сп.) $[\alpha]_D - 19,6°$ (*c* 0,84; хлф.). Из 0,3 *г* ацетата дегидроэпиандростерона (**XIV**) в CH_3COOH, 0,3 *мл* **I** и 0,3 *мл* **III** получено 0,343 *г* этилентиокеталя **XIV**, т. пл. 191—192° (из сп.), $[\alpha]_D - 86,4°$ (*c* 2,14; хлф.). Аналогично из 0,3 *г* **XIV** с **II** выделено 0,31 *г* (неочищ.) соответствующего этиленгемитиокеталя **XIV**, т. пл. 183—184° (из сп.), $[\alpha]_D - 99,5°$ (*c* 2,08; хлф.). Р-р 1,5 *г* дегидроэпиандростерона (**XV**), 1,5 *г* этиленгликоля в 80 *мл* C_6H_6 кипятят с водоотделителем до обезвоживания, прибавляют 0,1 *г* n-$C_7H_7SO_3H$ и вновь кипятят ~12 час., получают этиленкеталь **XV** (**XVI**), выход 59%, т. пл. 161—165° (из водн. CH_3OH с каплей пиридина); ацетат, т. пл. 140—142° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]_D - 83,5°$ (*c* 2,06; хлф.). При окислении ацетата **XVI** с помощью H_2CrO_4 (55—60°, 5 час.) образуется 17-этиленкеталь 3-β-ацетокси-Δ^5-андростенона-7, т. пл. 175—177° (из водн. CH_3OH), λ (CCl_4) 5,95 μ. Из 1 *г* Δ^4-холестенона-3 (**XVII**) в 5 *мл* CH_3COOH, 5 *мл* **I** и 0,5 *мл* **III** получен этилентиокеталь **XVII**, выход 96%, т. пл. 117,5—118,5° (из ацетона-CH_3OH), $[\alpha]_D + 111,8°$ (*c* 2,03; хлф.). Из 1 *г* **VI** в 4 *мл* CH_3COOH, 1 *мл* **II** и 1 *мл* **III** получен 1 *г* моноэтилентиокеталя, т. пл. 95—96° (из сп.), λ (хлф.) 5,97, 6,25, 6,31 μ. Е. К.

25779. Выделение гликозида γ-ситостерина из табака. Кханолкар, Пансе, Дивекар (γ-Sitosteryl glycoside in tobacco. Khanolkar V. R., Panse T. B., Divekar V. D.), Science, 1955, **122**, № 3168, 515—516 (англ.)

Из табака *Nicotiana tabacum* (Vadakkan) выделен гликозид γ-ситостерина (**I**), выход 0,01—0,02%, т. пл. 215—235° (из сп.); тетраацетат **I**, т. пл. 149° (из водн. сп.). При гидролизе **I** получают *d*-глюкозу и γ-ситостерин, т. пл. 148° (из водн. сп.), $[\alpha]_D^{29} - 43,8°$ (109 *мг* в 5 *мл* хлф.); ацетат, т. пл. 140°. Г. С.

25780. Выделение из *Rauwolfia serpentina* стерина (серпостерина), применяемых при психических заболеваниях. Гхош, Басу (A sterol (serposterol) for use in mental cases for *Rauwolfia serpentina*. Ghosh B. P., Basu R. K.), Naturwissenschaften, 1955, **42**, № 5, 130 (англ.)

При хроматографировании на Al_2O_3 экстракта из корней *Rauwolfia serpentina* выделен новый стерин, названный серпостерином (**I**), т. пл. 152—154° (из сп.), $[\alpha]_D^5 - 47°$ (*c* 5; хлф.), для которого на основании анализа, ИК-спектра и хим. свойств предлагается структура (**Ia**). Получены следующие производные **I**: ацетат, т. пл. 136—138° (из сп.), бензоат, т. пл. 142—144° (из сп.), фталатпроизводное, т. пл. 156—158° (из сп.). Приведены кривые ИК-спектров **I** и холестерина. Г. С.

25781. Стерины кожи. III. Строение стерина и реакция Либермана — Бурхарда. Идлер, Бауман (Skin Sterols. III. Sterol structure and the Liebermann — Burchard reaction. Idler D. R., Baumann C. A.), J. Biol. Chem., 1953, **203**, № 1, 389—396 (англ.)

Установлено, что при обработке стеринов модифицированным реагентом Либермана — Бурхарда (**I**) (Moore, Baumann, J. Biol. Chem., 1952, **195**, 615) интенсивность окрашивания и скорость ее возникновения уменьшается в следующем порядке: Δ^7-холестанол-3 (**II**), $\Delta^{8(9)}$-, $\Delta^{14(15)}$-, $\Delta^{8(14)}$-холестенолы-3, Δ^5-холестенол-3 (холестерин) (**III**) и Δ^6-холестенол-3. Стерины, замещ. в положении 7, как-то: 7β-бромхолестерин, 7β-хлорхолестерин и холестандиол-3β,7α вступают в р-цию очень быстро, образуя окраску почти такую

же интенсивную, как 7-дегидрохолестерин (**IV**), вероятно, благодаря тому, что они легко образуют 7(8)-двойную связь. Действительно, соединения, которые нельзя легко превратить в 7(8)-ненасыщ. стерины, дают слабое окрашивание, как холестандиол-3β, 7β, либо практически неактивны, как 7-кетохолестерин. Эргостерин, α-спинастерин и β-ситостерин оказались несколько менее хромогенными, чем соответствующее им **IV**, **III** и **II**. Некоторые из стеринов можно различить по интенсивности образующейся окраски при взаимодействии с **I** и способности гидрироваться. Ю. Л.

25782. Соль холина с дегидрохолевой кислотой. Джовамбаттиста (Dehidrocolato de colina. Giovambattista Nicolas), Rev. Asoc. bioquím. Argentina, 1954, **19**, № 94, 180—181 (исп.).

Описаны 2 метода приготовления соли холина с дегидрохолевой к-той (**I**). К 0,56 *г* KOH в 0,5 *мл* H_2O прибавляют 1,40 *г* хлорида холина (**II**) в 8 *мл* CH_3OH, через 30 мин. в фильтрат вносят 4,02 *г* дегидрохолевой к-ты (**III**), фильтруют, прибавляют 36 *мл* эфира, через 2 дня выпавший осадок **I** промывают эфиром и сушат в вакууме, выход 84%, т. пл. 196—198° (из CH_3OH и эф.). **I** получают с выходом 86% смешением 1,4 *г* **II** в 5 *мл* CH_3OH и 5,2 *мл* 1,923 н. спирт. р-ра C_2H_5ONa, последующим прибавлением к фильтрату 4,02 *г* **III** и высаживанием **I** при помощи 15 *мл* эфира. С. З.

25783. Производные стероидов с открытым кольцом *D*. Хильман-Элис (Steroid-Derivate mit offenem *D*-Ring. Hillmann-Elies Anneliese), Z. Naturforsch., 1955, **10 b**, № 6, 360—361 (нем.)

С целью изучения биологич. активности получены гидроароматич. производные стероидов с открытым кольцом *D*. При восстановлении эфира Δ^5-3β-оксиэтиобилиановой к-ты $LiAlH_4$ получен Δ^5-16,17-*секо*-андростентриол-3β, 16,17 (**I**), т. пл. 193°; трибензоат, т. пл. 126°. При окислении **I** по Оппенауеру образуется Δ^4-16, 17-*секо*-андростендиол-16, 17-он-3 (**II**), т. пл. 121°; семикарбазон, т. пл. 174°. При восстановлении «пергидродойзиноловой к-ты» (Heer, Miecher, Helv. chim. acta, 1947, 30, 777) $LiAlH_4$ получен Δ^5-16, 17-*секо*-андростендиол-3 β, 17 (**III**), т. пл. 166°; диацетат, т. пл. 105°. При окислении по Оппенауеру **III** дает Δ^4-16, 17-*секо*-андростенол-17-он-3 (**IV**), т. пл. 159°; семикарбазон, т. пл. 216°. Найдено, что **I** и **III** не обладают активностью, влияющей на рост семенных пузырьков. **IV** не обладает активностью подобной тестостерону (проба на рост гребня у цыплят). **I** обладает слабым эстрогенным действием, соответствующим эстрогенной активности Δ^6-андростентриола-3β, 16β, 17β. При испытании на рост семенных пузырьков у крыс **I**, **III** и **IV** оказались не активными. **IV** не вызывает рост гребня у цыплят в дозах, в 100 раз превышающих наименьшую активную дозу тестостерона. С. А.

25784. О некоторых возможных промежуточных продуктах биосинтеза стероидных гормонов. Жулиа (Sur quelques intermédiaires éventuels dans la biosynthèse des hormones stéroïdes. Julia Sylvestre), Ann. chimie, 1953, **8**, mai — juin, 410—449 (франц.)

Вводная часть реферируемой статьи является обзором работ, посвященных вопросам биосинтеза стероидных гормонов. В связи с высказанными в литературе соображениями о процессе указанного биосинтеза и его возможных промежуточных продуктах, осуществлен синтез 3-кето-5-оксистероидов, обладающих *транс*-расположением циклов *A*/*B*. Производные 5,17β-диоксиандростанона-3 получены следующим путем: образующаяся при обработке Δ^5-3β-ацетоксиандростенона-17 (**I**) мононадфталевой к-той 5,6α-окись 3β-ацетоксиандростанона-17 (**II**) восстанавливают $LiAlH_4$ в 3β, 5,17β-триоксиандростан (**III**). При гидрировании в CH_3COOH в присутствии PtO_2 **II** дает 3-ацетокси-5-оксиандростанон-17 (**IV**), омыляющийся в 3β,5диоксиандростанон-17 (**V**). Последний получен и при частичном окислении **III** при помощи CrO_3. При более энергичном окислении **III** образуется 5-оксиандростандион-3,17 (**VI**). Превращение **III**, аналогичное описанному получению 5-окси-17β-бензоксиандростанона-3 (**VII**) из **I** (Urushibara и др., Bull Chem. Soc. Japan, 1949, 22; Chem. Abstrs, 1950, 44, 1121, 5549) приводит к образованию 5-окси-17β-ацетоксиандростанона-3 (**VIII**). При обработке **VII** и **VIII** водно-метанольным р-ром K_2CO_3 получен тестостерон (**IX**). Дегидратация **VIII**, как показывают измерения УФ-спектров, практически заканчивается при pH 12,05±0,02, а дегидратация **VII**, судя по полярографич. измерениям при pH 8,6—11,1. При хроматографировании на Al_2O_3 **VII** и **VIII** не претерпевают дегидратации. **VI** и **VIII** обладают слабой физиологич. активностью: **VI** в 8 раз слабее Δ^4-андростендиона-3,17, а **VIII** в 25 раз слабее ацетата тестостерона. Δ^5-17β-Ацетоксиандростенон-3 (**X**) может быть легко изомеризован в соответствующий α,β-ненасыщ. кетон, но обладает слабой андрогенной активностью. Относительно слабое вращение **VII**, **VIII** и 17α-метил-5.17-диоксиандростанона-3 (**XI**) и 17α-метил-17-ацетокси-5-оксиандростанона-3 (**XII**) согласуется с наблюдавшимися ранее большими величинами правого вращения у стероидных гормонов, обладающих значительной физиологич. активностью. Для синтеза **XI** и его производных, полученные при действии CH_3MgHal на **I** Δ^5-17α-метил-3β,17-диоксиандростен (**XIII**), 3-моноацетат **XIII** (**XIV**) и 3,17-диацетат **XIII** (**XV**) окисляют мононадфталевой к-той соответственно в 5,6-α-окиси: 17-метиландростандиола-3,17 (**XIIIa**), его 3-моноацетата (**XIVa**) и 3,17-диацетата (**XVa**). Из маточных р-ров **XVa** выделена и изомерная 5,6β-окись (**XVб**), а из маточных р-ров **XIVa**, содержащих изомерную 5,6-β-окись (**XIVб**) при гидролизе H_2SO_4 в ацетоне или при фильтровании через Al_2O_3, выделен 17α-метил-3β-ацетокси-5,6β,17β-триоксиандростан (**XVI**). При гидрировании **XIIIa**, **XIVa** и **XVa** в CH_3COOH, в присутствии PtO_2, образуются соответственно 17α-метил-3β, 5,17β-триоксиандростан (**XVII**), 3-моноацетат **XVII** (**XVIII**) и 3,17-диацетат **XVII** (**XIX**). При обработке $KHCO_3$ в CH_3OH **XIX** превращается в 17α-метил-17β-ацетокси-3β, 5-диоксиандростан (**XX**), а **XI** и **XII** легко дегидратируются водно-метанольным р-ром K_2CO_3 в 17α-метилтестостерон (**XXI**) и 17-моноацетат **XXI** (**XXII**) соответственно. **XI** и **XII** обладают очень слабой андрогенной активностью (**XII** активен в дозе 1000 γ). **XV** получают кипячением **XIII** с $(CH_3CO)_2O$; при этом, кроме **XV**, образуются Δ^5-17-метилен-3β-ацетоксиандростен (**XXIII**), повидимому, $\Delta^{5,16}$-17-метил-3β-ацетоксиандростадиен (**XXIV**) и в-во $C_{22}H_{32}O_2$ (**XXV**), неустановленного строения; **XXIII** и **XXIV** получаются и при действии $POCl_3$ на **XIV**. Омыление продукта каталитич. гидрирования **XXIII** и **XXIV** дает 17β-метиландростанол-3 (**XXVI**). Приготовленный гидрированием 5,6α-окиси прегнанол-3β-она-20 (**XXVII**) (Ehrenstein, Stevens, J. Organ. Chem., 1941, 6, 908) прегнантриол-3β, 5α, 20β (**XXVIII**), а также 3-моноацетат **XXVIII** (**XXVIIIa**), полученный аналогичным образом из 5,6 α-окиси 3β-ацетоксипрегнанона-20 (**XXIX**), при ацетилировании дают 3β, 20β-диацетат **XXVIII**, (**XXVIIIб**). При омылении **XXVIIIб** нагреванием с водно-метанольным $KHCO_3$ образуется 20-β-ацетат **XXVIII** (**XXVIIIв**). β-Конфигурация OH-группы у $C_{(20)}$ приписана на основании измерений разности молекулярного вращения. Образующийся при окислении **XXVIIIa** 3β-ацетоксипрегнанол-5α-он-20 (**XXX**) омыляется в прегнандиол-3β,

5α-он-20 (**XXXI**), который окисляется в 5α-оксипрегнандион-3,20 (**XXXII**), полученный и прямым окислением **XXVIII**. При дегидратации **XXXII** в качестве первичного продукта образуется Δ^5-прегнендион-3,20 (**XXXIII**), который при нагревании в метанольном р-ре в присутствии H_2SO_4 дает прогестерон (**XXXIV**). **XXXII** обладает гестогенной активностью более чем в 10 раз слабее, чем **XXXIV**, что согласуется с приведенными выше данными для синтезированных в настоящей работе андрогенов и позволяет сделать вывод о том, что β-оксикетоны с *транс*-расположением циклов *A*/*B* вообще обладают очень слабой физиологич. активностью и могут рассматриваться, как предшественники гормонов с α,β-непредельной кетонной группировкой в цикле *A*. Образующуюся при окислении Δ^5-21-ацетоксипрегненол-3β-она-20 (**XXXV**) 5,6α-окись 21-ацетоксипрегнанол-3β-она-20 (**XXXVI**) гидрируют в CH_3COOH в присутствии PtO_2 и получают смесь триолов (**XXXVII**). При окислении **XXXVII** дает 5α-окси-21-ацетоксипрегнандион-3,20 (**XXXVIII**). Р-р 725 *мг* **II** в 40 *мл* тетрагидрофурана приливают понемногу к суспензии 750 *мг* $LiAlH_4$ в 50 *мл* эфира, кипятят 1 час, на следующий день обрабатывают и получают **III**, выход 550 *мг*, т. пл. 194—195° (из ацетона), $[\alpha]^{19}_D + 4°$ (*c* 1,445; диоксан). При гидрировании **II** (Ruzicka, Muhr, Helv. chim. acta, 1944, **27**, 503) образуется 3-ацетат **III**, (**XXXIX**), т. пл. 190,5—192,5°, при ацетилировании которого, как и при обработке **III** $(CH_3CO)_2O$ в пиридине при 20° получен 3,17-диацетат **III** (**XXXIXa**), т. пл. 180—181° (из ацетона-гексана), $[\alpha]^{18}_D - 10°$ (*c* 0,64; $CHCl_3$). Бензольный р-р 600 *мг* **XXXIX** упаривают в вакууме досуха, остаток растворяют в 15 *мл* пиридина, добавляют при — 10° 2 *г* C_6H_5COCl и после обычной обработки получают 3β-ацетокси-17β-бензокси-андростанол-5 (**XL**), выход 475 *мг*, т. пл. 233—235° (из ацетона-гексана), $[\alpha]^{23}_D + 40{,}8°$ (*c* 0,67; $CHCl_3$). Смесь р-ра 325 *мг* **XXXIXa** в 30 *мл* CH_3OH и р-ра 150 *мг* $NaHCO_3$ в 5 *мл* воды кипятят 1 час и получают 17-моноацетат **III** (**XXXIXб**), выход 125 *мг*, т. пл. 222—224° (из CH_3OH), $[\alpha]^{24}_D - 1{,}3°$ (*c* 0,689; $CHCl_3$). При кипячении (2 часа) смеси 200 *мг* **XL**, 30 *мл* CH_3OH, 150 *мг* $NaHCO_3$ и 5 *мл* воды образуется 17-бензоат **III** (**XLa**), выход 135 *мг*, т. пл. 247—249° (из ацетона-гексана), $[\alpha]^{19}_D + 47{,}7°$ (*c* 0,66; $CHCl_3$). К р-ру 150 *мг* **III** в 25 *мл* C_6H_6 при 20° добавляют смесь 15 *мл* р-ра CrO_3 в CH_3COOH (8,8 *мг* активного O) и 5 *мл* воды (4 порции по 5 *мл*, через 3 часа) и после обработки получают **V**, выход 50 *мг*, т. пл. 265—268° (из ацетона), $[\alpha]^{19}_D + 113°$ (*c* 1,193; пиридин). При омылении **IV** при помощи нагревания с 5%-ным р-ром KOH в CH_3OH получают **V**, т. пл. 275—277°. Суспензию 160 *мг* **III** в 30 *мл* C_6H_6 обрабатывают р-ром CrO_3 в 5 *мл* воды и 18 *мл* CH_3COOH (35,1 *мг* активного O), перемешивают 24 часа и выделяют **VI**, выход 80 *мг*, т. пл. 212—213° (из ацетона-гексана), $[\alpha]^{21}_D + 114°$ (*c* 0,705; $CHCl_3$). Р-р 140 *мг* **XXXIXб** в 20 *мл* C_6H_6 перемешивают 50 час. с 5 *мл* воды и 16,5 *мл* р-ра CrO_3 в CH_3COOH (17,5 *мг* активного O) и получают **VIII**, выход 90 *мг*, т. пл. 223—225° (из ацетона-гексана), $[\alpha]^{21}_D + 29{,}1°$ (*c* 1,102; $CHCl_3$). При аналогичном окислении 100 *мг* **XLa** в 25 *мл* C_6H_6 образуется **VII**, выход 80 *мг*, т. пл. 223—224 (из CH_3OH), $[\alpha]^{20}_D + 79°$ (*c* 0,988; $CHCl_3$). Смесь р-ра 40 *мг* **VIII** в 20 *мл* CH_3OH и р-ра 50 *мг* K_2CO_3 в 2 *мл* воды выдерживают 5 час. при $\sim$20° и получают **IX**, выход 20 *мг*, т. пл. 151—152° (из ацетона-гексана), $[\alpha]^{21}_D + 117°$ (*c* 0,747; $CHCl_3$). Аналогичный результат получен при обработке **VIII** в течение 12 час. 4,2%-ным р-ром KOH в CH_3OH. Р-р 100 *мг* **VII** в 50 *мл* CH_3OH обрабатывают (20°, 48 час., в атмосфере N_2) р-ром 150 *мг* KOH в 2 *мл* воды и 10 *мл* CH_3OH и после обычной обработки выделяют бензоат **IX**, выход 40 *мг*, т. пл. 190—192° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]^{19}_D + 170°$ (*c* 0,660; $CHCl_3$). Р-р 50 *мг* **VIII** в 7 *мл* CH_3OH нагревают 1 час со смесью 60 *мг* реактива Т Жирара и 0,3 *мл* CH_3COOH, охлаждают до 0°, обрабатывают р-ром 250 *мг* Na_2CO_3 в 30 *мл* воды и экстрагируют эфиром. Водн. р-р выдерживают 40 час. с 2 *мл* 2 н. H_2SO_4 и экстрагируют эфиром и выделяют из него 15 *мг* исходного **VIII**, при хроматографировании маточных р-ров получают 29 *мг* ацетата **IX**, т. пл. 138—140° (из водн. CH_3OH) и 4 *мг* **VIII**. Р-р 608 *мг* **XIII** в смеси 25 *мл* $CHCl_3$ и 50 *мл* эфира обрабатывают при — 10° эфирным р-ром мононадфталевой к-ты (6 *мл*, 42,6 *мг* активного O), выдерживают смесь 12 час. при —10°. 24 часа при 0° и 2 часа при 20° и получают **XIIIa**, выход 250 *мг*, т. пл. 245—247° (из этилацетата), $[\alpha]^{19}_D - 64°$ (*c* 1,351; пиридин). При омылении 160 *мг* **XIVa** р-ром 180 *мг* K_2CO_3 в 15 *мл* CH_3OH и 3 *мл* воды (16 час., 20°) образуется **XIIIa**, выход 105 *мг*. Окисление 940 *мг* **XIV** в 40 *мл* эфира (аналогично описанному для **XIII**) приводит к **XIVa**, выход 450 *мг*, т. пл. 167—168° (из ацетона-гексана), $[\alpha]^{20}_D - 86°$ (*c* 1,704; $CHCl_3$). Ацетилирование 90 *мг* **XIIIa** при 20° смесью 3 *мл* пиридина и 3 *мл* $(CH_3CO)_2O$ дает **XIVa** выход 45 *мг*. Р-р 900 *мг* **XV** в 40 *мл* эфира обрабатывают аналогично **XIII**, получают **XVa**, выход 450 *мг*, т. пл. 153—154° (из гексана), $]\alpha]^{20}_D - 70°$ (*c* 0,855; $CHCl_3$). При фракционной кристаллизации 400 *мг* маточных р-ров от **XVa** из гексана и затем из CH_3OH, выделяют **XVб**, т. пл. 159—160° (из CH_3OH), $]\alpha]^{20}_D - 27°$ (*c* 1,125; $CHCl_3$). При обработке маточных р-ров от **XIVa** в 25 *мл* ацетона, 10 *мл* воды и 6 *мл* 10%-ной H_2SO_4 (40 час., 20°) образуется **XVI**, выход 110 *мг*, т. пл. 227—229° (из ацетона-гексана), $[\alpha]^{19}_D - 55°$ (*c* 1,069; $CHCl_3$). При гидрировании 106 *мг* **XIIIa** в 15 *мл* CH_3COOH с 25 *мг* PtO_2 получают **XVII**, выход 80 *мг*, т. пл. 236—237°, $[\alpha]^{19}_D + 11°$ (*c* 1,205; пиридин). Смесь 465 *мг* **XVIII** в 30 *мл* CH_3OH и 160 *мг* $KHCO_3$ в 3 *мл* воды кипятят 1 час и выделяют **XVII**, выход 310 *мг*. При гидрировании 365 *мг* **XIVa** (25 *мл* CH_3COOH, 100 *мг* PtO_2) образуется **XVIII**, выход 240 *мг*, т. пл. 178—180° (из ацетона-гексана), $[\alpha]^{19}_D - 25°$ (*c* 0,913; $CHCl_3$). При аналогичном гидрировании 300 *мг* **XVa** выделяют **XIX**, выход 200 *мг*, т. пл. 179—180° (из ацетона-гексана), $[\alpha]^{19}_D - 16°$ (*c* 0,925; $CHCl_3$). Р-р 190 *мг* **XIX** в 25 *мл* CH_3OH кипятят 1 час с р-ром 110 *мг* $KHCO_3$ в 2 *мл* воды и получают **XX**, выход 120 *мг*, т. пл. 211—212° (из ацетона-гексана), $[\alpha]^{19}_D - 7°$ (*c* 1,494; $CHCl_3$). Р-р 215 *мг* **XVII** в 20 *мл* CH_3COOH обрабатывают (16 час., 20°) 1,2 *мл* р-ра CrO_3 в CH_3COOH (13,44 *мг* активного O) и выделяют **XI**, выход 120 *мг*, т. пл. 203—205° (из ацетона-гексана), $[\alpha]^{20}_D + 5°$ (*c* 0,579; $CHCl_3$). Аналогичное окисление 230 *мг* **XX** дает **XII**, выход 190 *мг*, т. пл. 229—231° (из ацетона), $[\alpha]^{19}_D + 21°$ (*c* 0,761; $CHCl_3$). Смесь 60 *мг* **XI**, 20 *мл* CH_3OH и 4 *мл* 4%-ного р-ра KOH в CH_3OH выдерживают 12 час. при $\sim$20°, выделенный после обычной обработки продукт растворяют в C_6H_6, фильтруют через Al_2O_3 и выделяют **XXI**, выход 30 *мг*, т. пл. 162—163° (из гексана), $[\alpha]^{20}_D + 83°$ (*c* 0,532; $CHCl_3$). Смесь 72 *мг* **XII**, 70 *мг* K_2CO_3, 20 *мл* CH_3OH и 3 *мл* воды выдерживают 2 часа при 20° и получают **XXII**, выход 36 *мг*, т. пл. 172—174°, $[\alpha]^{20} + 89°$

(c 0,88; $CHCl_3$). Р-р 550 *мг* **XIV** в 5 *мл* пиридина обрабатывают $POCl_3$ (0,7 *мл*, —10°), выдерживают 12 час. при 20° и выделяют **XXIV**, выход 130 *мг*, т. пл. 134—135° (из CH_3OH) (после возгонки при 100° в высоком вакууме). $[\alpha]_D^{22} - 66°$ (c 1,576; $CHCl_3$). Смесь 3,5 *г* **XIII**, 30 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 5 *мл* пиридина кипятят 30 мин. и после хроматографирования на Al_2O_3 выделяют: **XXV**, выход 300 *мг*, т. пл. 55—56° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]_D^{22} - 185°$ (c 1,791; $CHCl_3$), **XXIII**, выход 190 *мг*, т. пл. 93—94° (из водн. CH_3OH), **XXIV**, выход 420 *мг*, и **XV**, выход 985 *мг*. Из маточных р-ров **XXIV** выделяют **XXIII**, выход 80 *мг*, т. пл. 95—96° (из CH_3OH), $[\alpha]_D^{22} - 80°$ (c 1,461; $CHCl_3$). При гидрировании 200 *мг* **XXIII** (15 *мл* CH_3COOH, 30 *мг* PtO_2), образуется 3-моноацетат **XXVI** (**XLI**), выход 150 *мг*, т. пл. 94—95° (из водн. CH_3OH, после фильтрования через Al_2O_3 и возгонки в высоком вакууме при 70°), $[\alpha]_D^{21} - 6,5°$ (c 0,923; $CHCl_3$). При гидрировании **XXIV** образуется также **XLI**. Смесь 90 *мг* **XLI**, 90 *мг* $NaHCO_3$, 15 *мл* CH_3OH и 3 *мл* воды кипятят 1 час и получают **XXVI**, т. пл. 138—139° (из водн. CH_3OH, после возгонки в высоком вакууме при 90°), $[\alpha]_D^{21} + 6°$ (c 0,714; $CHCl_3$). Гидрирование 800 *мг* **XXVII** (30 *мл* CH_3COOH, 200 *мг* PtO_2) дает **XXVIII**, выход 160 *мг*, т. пл. 228—230° (из ацетона-гексана), $[\alpha]_D^{20} + 38,5°$ (c 1,741; пиридин). Ацетилирование 100 *мг* **XXVIII** (5 *мл* пиридина, 4 *мл* $(CH_3CO)_2O$, ~20°) дает **XXVIIIб**, выход 75 *мг*, т. пл. 207—209° (из ацетона-гексана), $[\alpha]_D^{19} + 18°$ (c 1,061; $CHCl_3$). **XXVIIIб** образуется и при ацетилировании **XXVIIIa**. Р-р 205 *мг* **XXVIIIб** в 25 *мл* CH_3OH кипятят 1 час с р-ром 60 *мг* $KHCO_3$ в 3 *мл* воды и получают **XXVIIIв**, выход 100 *мг*, т. пл. 242—244° (из CH_3OH-ацетона), $[\alpha]_D^{20} + 39°$ (c 0,823; $CHCl_3$). Гидрирование **XXIX** (400 *мг* в 20 *мл* CH_3COOH, 100 *мг* PtO_2) дает **XXVIIIa**, выход 125 *мг*, т. пл. 228—229° (из ацетона, после фильтрования через Al_2O_3), $[\alpha]_D^{19} - 15°$ (c 1,265; $CHCl_3$). При окислении р-ра 260 *мг* **XXVIIIa** в 15 *мл* CH_3COOH, р-ром CrO_3 в CH_3COOH (1,3 *мл*, 14,56 *мг* активного O) образуется **XXX**, выход 145 *мг*, т. пл. 201—203° (из ацетона-гексана), $[\alpha]_D^{20} + 72,5°$ (c 1,232; $CHCl_3$). Смесь 115 *мг* **XXX**, 120 *мг* $KHCO_3$, 30 *мл* CH_3OH и 3 *мл* воды кипятят 1 час и получают **XXXI**, выход 75 *мг*, т. пл. 230—233° (из CH_3OH-этилацетата), $[\alpha]_D^{20} + 104°$ (c 1,089; пиридин). Окисление 125 *мг* **XXXI** в 15 *мл* CH_3COOH (12 час., 20°) р-ром CrO_3 в CH_3COOH (0,7 *мл*, 8,02 *мг* активного O) дает **XXXII**, выход 95 *мг*, т. пл. 258—260° (из $CHCl_3$-CH_3OH). При аналогичном окислении 500 *мг* **XXVIII** в 15 *мл* CH_3COOH (24 часа, 20°) при помощи 6 *мг* р-ра CrO_3 в CH_3COOH (4,2 *мг* активного O) получают **XXXII**, выход 255 *мг*. При хроматографировании на Al_2O_3 100 *мг* **XXXII**, перегнанных 3 раза в вакууме водоструйного насоса, выделяют 78 *мг* в-ва с т. пл. 145—155°. Р-р этого в-ва в 10 *мл* CH_3OH нагревают 5 мин. на бане 100° в присутствии нескольких капель 2 н. H_2SO_4 и получают **XXXIV**, выход 40 *мг*, т. пл. 127° (из эф.-петр. эф.), $[\alpha]_D^{24} + 198°$ (c 0,934; $CHCl_3$). Р-р 1,75 *г* **XXXV** в 25 *мл* $CHCl_3$ обрабатывают эфирным р-ром мононадфталевой к-ты (—10°, 13 *мл*, 0,0068 активного O в 1 *мл*), выдерживают 20 час. при —10°, 36 час. при 0° и 5 час. при ~20° и выделяют **XXXVI**, выход 1,045 *г*, т. пл. 202—204° (из ацетона-этилацетата), $[\alpha]_D^{20} + 32,5°$ (c 0,922; $CHCl_3$). Гидрирование 1 *г* **XXXVI** в 25 *мл* CH_3COOH в присутствии 0,1 *г* PtO_2 приводит к получению 400 *мг* **XXXVII**, при окислении которого в р-ре 15 *мл* CH_2Cl_2 и 15 *мл* CH_3COOH при помощи р-ра CrO_3 в CH_3COOH (25% избытка, 12 час., ~20°) получают **XXXVIII**, выход 20 *мг*, т. пл. 204—206° (из ацетона-гексана, после хроматографирования), $[\alpha]_D^{27} + 113°$ (c 0,992; $CHCl_3$). М. Б.

25785. α-Иодкетоны. Часть 4. Взаимодействие N-иодсукцинимида с енолацетатами Δ^4-3-кетостероидов. Дьерасси, Гросман, Томас (α-Iodoketones. Part 4. The reaction of N-iodosuccinimide with enol acetates of Δ^4-3-ketosteroids. Djerassi Carl, Grossman J., Thomas G. H.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 14, 3826—3829 (англ.)

Исследовалась р-ция N-иодсукцинимида (NJS) с енолацетатами Δ^4-3-кетостероидов. При взаимодействии NJS с енолацетатом Δ^4-диосгенона (**I**) образуется Δ^4-6-иод-22a,25a-спиростенон-3 (**II**), строение которого подтверждается УФ-спектром и некоторыми превращениями **II**. При действии на **II** р-ра $NaHSO_3$, KJ или $CrCl_2$ иод легко заменяется на водород и образуется Δ^4-диосгенон (**III**). Динитрофенилгидразин (ДНФГ) и семикарбазид (**IV**) с **II** дают соответствующие производные $\Delta^{4,6}$-стероида. Не удалось осуществить замену J на ацетоксигруппу. Большая реакционноспособность енолацетатов ненасыщ. кетонов по сравнению с енолацетатами насыщ. кетонов (см. часть 3, РЖХим, 1955, 52027) использована для получения 17α-оксипрогестерона (**V**). Прогестерон (**VI**) превращают в диенолацетат (**VII**), который при обработке NJS дает промежуточный 6-иод-Δ^4-кетон-3 (**VIII**). Последний восстанавливают в 20-моноенолацетат **VI** (**IX**), окисление которого $C_6H_5CO_3H$ приводит к **V**. Смесь 5 *г* **III**, 15 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 15 *мл* CH_3COCl кипятят 1,5 часа, получают **I**, выход 3,5 *г*, т. пл. 173—174° (из CH_3OH-бзл.), $[\alpha]_D - 164°$, $\lambda_{макс}$ (в сп.) 235 *мμ* (lg ε 4,20), $\lambda_{макс}$ (в CS_2) 5,70, 8,25 μ. К р-ру 2 *г* **I** в 20 *мл* диоксана добавляют 2 *г* NJS, слегка нагревают до растворения и оставляют на 24 часа при 20°, добавляют р-р KJ, затем 10%-ный р-р $Na_2S_2O_3$ и лед. Осадок кристаллизуют из CH_3OH-ацетона, получают 1,51 *г* **II**, т. пл. 126—128°, $[\alpha]_D - 94°$, $\lambda_{макс}$ (в сп.) 248 *мμ* (lg ε 4,08), $\lambda_{макс}$ (в хлф.) 6,00 μ. Р-р 0,3 *г* **II** в 30 *мл* $CHCl_3$ встряхивают 30 мин. с 50 *мл* 10%-ного р-ра $NaHSO_3$, получают **III**, выход почти колич. Кипятят 12 час. 0,3 *г* **II**, 0,5 *г* NaJ в 10 *мл* ацетона, после хроматографирования продуктов р-ции получают 0,07 *г* **X**. Нагревают 0,5 *г* **II**, 0,48 *г* хлоргидрата **IV** и 0,48 *г* CH_3COONa в 125 *мл* CH_3COOH при 70° 2 часа, добавляют 7 *мл* $CH_3COCOOH$ и 14 *мл* воды; через 2 часа продукт р-ции экстрагируют этилацетатом и хроматографируют, получают 0,15 *г* $\Delta^{4,6}$-22a, 25a-спиростадиенона-3 (**X**). Нагревают 0,2 *г* **II** в 5 *мл* CH_3COOH с 0,1 *г* ДНФГ 3—4 мин. при 100°, получают 0,15 *г* динитрофенилгидразона **X**, т. пл. 263—264°. Аналогично 2-иодхолестанон дает динитрофенилгидразон Δ^1-холестенона-3. Кипятят 10 *г* **VI**, 50 *мл* $CH_2 = C(OCOCH_3)CH_3$ и 0,05 *мл* H_2SO_4; неочищ. продукт р-ции растворяют в 60 *мл* $(CH_3CO)_2O$, добавляют 0,5 *г* *n*-$C_7H_7SO_3H$ и отгоняют 30 *мл* р-рителя, получают 6,3 *г* **VII**, т. пл. 138—140° (из CH_3OH), $[\alpha]_D - 151°$, $\lambda_{макс}$ (в сп.) 235 *мμ* (lg ε 4,23), $\lambda_{макс}$ (в CS_2) 5,70, 8,2 μ. 0,63 *г* **VII** обрабатывают 0,44 *г* NJS, как указано выше, неочищ. **VIII** растворяют в CH_2Cl_2 и встряхивают 2 часа с 50 *мл* 10%-ного

$NaHSO_3$; после хроматографирования на Al_2O_3 получают 0,21 *г* **IX**, т. пл. 170—171° (из CH_3OH), $[\alpha]_D + 100°$, $\lambda_{макс}$ (в сп.) 240 *мμ* (lg ε 4,18), $\lambda_{макс}$ (в CS_2) 5,72, 5,98, 8,2 μ. К 150 *мг* **IX** в 5 *мл* $CHCl_3$ добавляют 30 *мл* 0,1 н. $C_6H_5CO_3H$ в $CHCl_3$ при 0°, оставляют на 3 часа при 20°, промывают р-ром NaOH, водой, органич. слой выпаривают, остаток нагревают с 2 *мл* 4%-ного KOH в CH_3OH, получают 55 *мг* **V**, т. пл. 218—220°, $[\alpha]_D + 100°$. Э. М.

25786. **Синтез стероидов, окисленных в положении 11, из стероидных сапогенинов. Д ь е р а с с и, Р о з е н к р а н ц** (Synthesis of 11-oxygenated steroids from steroidal sapogenins. D j e r a s s i C a r l, R o s e n k r a n z G.), Ciba Foundat. Colloq. Endocrinol., 1953, 7, 79—95 (англ.)

Обзорный доклад и дискуссия о работах авторов по синтезу кортизона и родственных ему кортикостероидов из диосгенина. Библ. 41 назв. Л. Б.

25787. **Получение кортизона и диацетата 11-*эпи*-17-оксикортикостерона из сарментогенина. Л а р д о н, Р е й х ш т е й н** (Cortisone and 11-epi-17-hydroxycorticosterone diacetate from sarmentogenin. L a r d o n A., R e i c h s t e i n T.), Ciba Foundat. Colloq. Endocrinol., 1953, 7. 65—78 (англ.)

Обзорный доклад и дискуссия о работе авторов по синтезу кортикостероидов из сарментогенина (I). Приведены сведения о нахождении I в природе, о методах его выделения и синтетич. превращениях. Приведена карта Юго-Западной Африки с указанием мест произрастания. Библ. 13 назв. Л. Б.

25788. **Кортикостероиды. Сообщение III. Микробиологическое окисление 16α,17α-эпоксипрогестерона в 11α-окси-16α,17α-эпоксипрогестерон. Последующее превращение в 17α-окси-11-кетопрогестерон (21-дезоксикортизон). Э р к о л и, Р у д ж ь е р и, Д е л л а - М о р т е** (Corticosteroidi. Nota III. Ossidazione microbiologica del 16α,17α-ossidoprogesterone ad 11α-ossi-16α,17α-ossidoprogesterone. Successiva conversione in 17α-ossi-11-chetoprogesterone (21-desossicortisone). E r c o l i A l b e r t o, R u g g i e r i P i e t r o d e, D e l l a M o r t e D i n a), Gazz. chim. ital., 1955, 85, № 5-6, 628—638 (итал.)

В продолжение предыдущей работы (см. сообщение II, РЖХим, 1955, 2631) 16α,17α-эпоксипрогестерон (I) окислен микробиологически с использованием *Rhizopus nigricans* до 16α,17α-эпоксипрегнен 4-ол-11α-диона-3,20 (**II**), строение которого подтверждено ацетилированием до известного 11α-ацетокси-16α,17α-эпоксипрегнен-4-диона-3,20 (**III**) (РЖХим, 1955, 21309), УФ-спектром и окислением комплексом хромовый ангидрид + пиридин (РЖХим, 1953, 6522), до 16α,17α-эпоксипрегнен-4-триона-3,11,20 (**IV**). Наличие неизмененного эпоксимостика в **III** и **IV** подтверждено обработкой **III** конц. HJ с образованием 16β-иод-11-α-ацетоксипрегнен-4-ол-17-диона-3,20 (**V**) и обработкой **IV** конц. HBr или HJ с образованием соответственно 16β-бромпрегнен-4-ол-17α-триона-3,11,20 (**VI**) и 16β-иодпрегнен-4-ол-17α-триона-3,11,20 (**VII**). В соответствии с прошлыми данными (см. сообщение 11) **V** и **VII** при обработке скелетным Ni образуют соответственно 11α-ацетоксипрегнен-4-ол-17α-дион-3,20 (**VIII**) и прегнен-4-ол-17α-трион-3,11,20 (**IX**). Отщепление HJ от **V** посредством CH_3COOK приводит вновь к **III**, при отщеплении HJ (или HBr) от **VII** и **VI** образуется исходный **IV**. С целью идентификации **VIII** и **IX** повторено окисление 17 α-оксипрогестерона при помощи *R. nigricans* (РЖХим, 1954, 18120) до 11α,17α-диоксипрогестерона, при ацетилировании которого получен **VIII**, а при окислении посредством CrO_3 в CH_3COOH выделен **IX**. К культуре *R. nigricans*, выращенной на среде из 4 *л* р-ра состава 5% глюкозы, 3‰ «конц. кукурузной настойки», 2‰ $(NH_4)_2SO_4$, 0,5‰ $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, 5‰ KH_2PO_4, 0,01‰ $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, при 30—32° в токе воздуха добавляют р-р 2 *г* **I** в 50 *мл* ацетона + 2 *г* «Tween 80», перемешивают в токе воздуха 24 часа, быстро нагревают до 80—90° и фильтруют, извлекают посредством CH_2Cl_2 фильтрат и высушенный при 100° осадок, упаривают экстракт и получают 1,60 *г* **II** (еще 40 *мг* выделяют хроматографией маточного р-ра на Al_2O_3), (т. пл. 235—237°, $[\alpha]^{20}_D + 146°$ (*c* 1,03; хлф.), $\lambda_{макс}$ 242 *мμ* (lg ε 4,15); 180 *мг* **II**, 2 *мл* пиридина и 1 *мл* $(CH_3CO)_2O$ оставляют при ~20° в течение 12 час., выделяют 150 *мг* **III**. т. пл. 215—216° (из CH_3OH), $[\alpha]^{20}_D + 113°$ (*c* 1; хлф.), $\lambda_{макс}$ 240 *мμ* (lg ε 4,18). 160 *мг* **V** в 8 *мл* ацетона и 350 *мг* CH_3COOK кипятят 4 часа, выделяют 130 *мг* **III**. К суспензии 7 *г* CrO_3 в 70 *мл* пиридина добавляют 7 *г* **II** в 70 *мл* пиридина, на следующий день разбавляют водой, охлаждают льдом, осадок отделяют и посредством CH_2Cl_2 экстрагируют **IV**, выход 78,7%, т. пл. 177—178°, $[\alpha]^{20}_D + 241,5°$ (*c* 1,32; хлф.), $\lambda_{макс}$ 238 *мμ* (lg ε 4,18). 50 *мг* **VI** (или **VII**), 125 *мг* CH_3COOK и 8 *мл* ацетона кипятят 4 часа, разбавляют водой, получают 35 *мг* **IV**. К 1 *г* **III** в 10 *мл* диоксана в отсутствие света добавляют по каплям 8 *мл* HJ (*d* 1,7), через 1 час разбавляют прокипяченной водой, получают 1,1 *г* **V**, т. пл. 199—200°. 500 *мг* **V**, 20 *мл* спирта и 2,5 *г* скелетного Ni перемешивают 30 мин. при 0—3°, разбавляют бодой, при помощи CH_2Cl_2 извлекают 225 *мг* **VIII**, т. пл. 211—212°, $[\alpha]^{20}_D + 66°$ (*c* 0,74; хлф.). К 250 *мг* **IV** в 1 *мл* CH_3COOH добавляют 0,25 *мл* 32%-ного р-ра HBr в CH_3COOH, через 30 мин. (15—18°) разбавляют водой, получают 290 *мг* **VI**, т. пл. 215—216° (разл.; из хлф.-эф.). Аналогично **V** из 400 *мг* **IV** получают 500 *мг* **VII**, т. пл. 203—204° (разл.). 200 *мг* **VII** аналогично **VIII** дают 130 *мг* **IX**, т. пл. 230—231° (из CH_3OH), $[\alpha]^{20}_D + 185°$ (*c* 0,85; хлф.). Л. Я.

25789. **Кортикостероиды. Сообщение IV. Превращение прогестерона в ацетат 11-дегидрокортикостерона. Дополнение к синтезу кортизона. Э р к о л и, Р у д ж ь е р и** (Corticosteroidi.— Nota IV. Conversione del progesterone in acetato di 11-deidro corticosterone. Un contributo alla sintesi del cortisone. E r c o l i A l b e r t o, R u g g i e r i P i e t r o d e), Gazz. chim. ital., 1955, 85, № 5-6, 639—645 (итал.)

В продолжение прошлых работ (сообщение III, пред. реф.) проведено превращение 11-кетопрогестерона (I) в ацетат 11-дегидрокортикостерона (II). С этой целью I переведен действием циангидрида ацетона (III) в 20-цианпрегнен-4-ол-20-дион-3,11 (IV); последний при кипячении с этиленгликолем (V) в присутствии *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ (**VI**) в $CHCl_3$ с последующей обработкой продукта р-ции пиридином (**VII**) дал 3-этилендиоксипрегнен-5-дион-11,20 (**VIII**). При ведении р-ции между **IV** и **V** в C_6H_6 наряду с **VIII** образовались заметные кол-ва 3,20-*бис*-этилендиоксипрегнен-5-она-11 (**IX**) за счет спонтанной диссоциации циангидрина (**X**). Конденсация **VIII** с диэтиловым эфиром щавелевой к-ты (**XI**) в присутствии CH_3ONa привела к Na-соли енольной формы этилового эфира 3-этилендиокси-21-оксалилпрегнен-5-диона-11,20 (**XII**). Иодированием **XII** с последующим кислотным расщеплением получен 3-этилендиокси-21-иодпрегнен-5-дион-11,20 (**XIII**), при ацетолизе которого и последующем кислотном гидролизе образовавшегося 3-этилендиокси-21-ацетоксипрегнен-5-диона-11,20 (**XIV**) получен **II**. К суспензии комплекса CrO_3 и **VII** (из 10 *г* CrO_3 и 100 *мл* **VII**, см. РЖХим, 1953, 6522) добавляют 10 *г* прегнен-4-ол-11 α-диона-3,20 в 100 *мл* **VII**, на другой день разбавляют водой, осадок извлекают кипящим CH_2Cl_2, из экстракта выделяют **I**, выход 8,7 *г*, т. пл. 174—175°, $[\alpha]^{20}_D + 225$

(c 1,09; ацетон), $\lambda_{макс}$ 238 *мμ* (lg ε 4,19). 8 *г* **I** нагревают на водяной бане с 16 *мл* **III** до растворения, получают **IV**, выход 92%, т. пл. 157° (разл.). От смеси 400 *мл* безводн. $CHCl_3$, 8 *г* **IV**, 400 *мг* **VI** и 8 *мл* **V** отгоняют 100 *мл* р-рителя и кипятят 5 час. с ловушкой для воды (осушитель P_2O_5 и «кларцел DJC»), добавляют 20 *мл* **VII**, выпаривают в вакууме почти досуха, добавляют 30 *мл* **VII** и нагревают на водяной бане 30 мин., разбавляют кипящей водой, получают **VIII**, выход 93%, т. пл. 170—171° (из CH_3OH + следы **VIII**), $[\alpha]_D + 55°$ (c 1,2; хлф.). При ведении р-ции между **IV** и **V** в C_6H_6 (кипячение 16 час.) хроматографич. путем выделяют помимо **VIII** также **IX**, т. пл. 175°, $[\alpha]^{20}_D + 46°$ (c 1,02; хлф.). К CH_3ONa (475 *мг* Na, CH_3OH, р-р выпарен досуха в вакууме) в 100 *мл* безводн. эфира добавляют 6 *г* **VIII** и понемногу 3,25 *мл* **XI** в 25 *мл* эфира, на другой день отделяют **XII**, выход 90%, т. пл. >300°. К 2,5 *г* **XII** в 40 *мл* безводн. CH_3OH при —15° добавляют понемногу 1,3 *г* иода в 30 *мл* CH_3OH, через 30 мин. (—15°) добавляют р-р 130 *мг* Na в 7 *мл* CH_3OH, перемешивают при той же т-ре 30 мин., разбавляют водой, на другой день (0°) получают **XIII**, выход 81%, т. пл. 138° (из CH_3OH), $[\alpha]^{20}_D + 69°$. Смесь 1 *г* **XIII**, 80 *мл* ацетона, 8 *г* $NaHCO_3$ и 5,4 *мл* CH_3COOH нагревают 8 час. при ~100°, упаривают в вакууме, разбавляют водой, получают **XIV**, выход 81%, т. пл. 190—191° (из эф.), $[\alpha]^{20}_D + 50°$ (c 0,98; хлф.). 250 *мг* **XIV** нагревают с 5 *мл* 75%-ной CH_3COOH 30 мин. при 100°, разбавляют водой, выделяют **II**, выход 91,5%, т. пл. 176—177°, $[\alpha]^{20}_D + 207°$ c 1,03; ацетон). Л. Я.

25790. Частичный синтез ацетата $\Delta^{9(11)}$-ангидрокортикостерона. Казанова, Рафф, Шоппи (Partial synthesis of $\Delta^{9(11)}$-anhydrocorticosterone acetate. Casanova R., Ruff A., Shoppee C. W.), Ciba Foundat. Colloq. Endocrinol., 1953, 7, 59—64 (англ.)

Доклад и дискуссия о работе авторов по синтезу ацетата $\Delta^{9(11)}$-ангидрокортикостерона (**I**), продукта дегидратации ацетата кортикостерона. С целью установления конфигурации **I** получен из этиодезоксихолевой к-ты и $\Delta^{9(11)}$-3α-оксиэтиеновой к-ты. Библ. 4 назв. Л. Б.

25791. Микробиологические превращения стероидов. I. $\Delta^{1,4}$-Диен-3-кетостероиды. Нобил, Чарни, Перлман, Херцог, Пейн, Талли, Евник, Хершберг (Microbiological transformation of steroids. I. $\Delta^{1,4}$-Diene-3-ketosteroids. Nobile A., Charney W., Perlman P. L., Herzog H. L., Payne C. C., Tully M. E., Jevnik M. A., Hershberg E. B.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 15, 4184 (англ.)

Показано, что при действии (28°, 3—24 часа) 24-часовой культуры *Corynebacterium simplex* (A. T. C. C. 6946), выращенной на питательном р-ре 0,1% экстракта дрожжей «дифко» в присутствии буфера при pH 7, кортизон и гидрокортизон превращаются с хорошим выходом соответственно в $\Delta^{1,4}$-прегнадиендиол-17α, 21-трион-3,11,20 и $\Delta^{1,4}$-прегнадиентриол-11β, 17α, 21-дион-3,20. Аналогично получены: $\Delta^{1,4}$-прегнадиендиол-17α, 21-дион-3,20, т. пл. 246—249° (разл.), $[\alpha]^{25}_D + 76°$, $\lambda_{макс}$ 244 *мμ* (ε 15900), $\lambda_{макс}$ 3,05, 5,8, 6,0, 6,16, 6,22 μ; $\Delta^{1,4}$-прегнадиендиол-11β, 21-дион-3,20, т. пл. 227,5—230,5° (разл.), $[\alpha]^{25}_D + 173°$ (в CH_3OH), $\lambda_{макс}$ 243 *мμ* (ε 14300), $\lambda_{макс}$ 2,88, 2,97, 5,88, 6,07, 6,2, 6,25 μ: ацетат $\Delta^{1,4}$-прегнадиенол-21-диона-3,20, т. пл. 202—204°, $[\alpha]^{25}_D + 143°$, + 152° (в сп.), $\lambda_{макс}$ (CH_3OH) 243 *мμ* (ε 15800), $\lambda_{макс}$ 2,93, 5,72, 5,8, 6,01, 6,16, 6,23, 8,06 μ. 9α-фтор-$\Delta^{1,4}$-прегнадиендион-3,20-триол-11β, 17α, 21, т. пл. 265—269° (разл.), $[\alpha]^{25}_D + 111°$ (в сп.), $\lambda_{макс}$ 239 *мμ* (ε 14800) обладает сильным минералокортикоидным действием. УФ-спектры сняты в CH_3OH; ИК-спектры — в парафиновом масле; $[\alpha]_D$ определены в $CHCl_3$. Г. С.

25792. 9α-фторпроизводные кортизона и гидрокортизона. Фрид, Сабо (9α-Fluoro derivatives of cortisone and hydrocortisone. Fried Josef, Sabo Emily F.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 5, 1455—1456 (англ.)

Действием безводн. HF на ацетат 9 β, 11 β-оксидо-Δ^4-прегненол-21-диона-3,20 (**I**) в $CHCl_3$ (4,5 часа, 0°) получен ацетат 9 α-фторгидрокортизона (**II**), выход ~50%, т. пл. 233—234° (иногда 205—208°, 226—228°, полиморфизм?), $[\alpha]^{23}_D + 123°$ (c 0,64; хлф.), $\lambda_{макс}$ 238 *мμ* (ε 16800), $\lambda_{макс}$ 2,94, 3,03, 5,75, 5,82, 6,07, 6,11 μ. Биологич. активность **II** по задержании гликогена в печени крыс в 10,7±2,3 раза выше активности ацетата кортизона (**III**). Деацетилированием **II** действием CH_3ONa получен 9 α-фторгидрокортизон, т. пл. 260—262° (разл.), $[\alpha]^{23}_D + 139°$ (c 0,55; сп.), $\lambda_{макс}$ 239 *мμ* (ε 17600), $\lambda_{макс}$ 3,01, 5,84, 6,07, 6,20 μ. Окисление **I** хромовой к-той дало ацетат 9α-фторкортизона (**IV**), т. пл. 254—255°, $[\alpha]^{23}_D + 155°$ (c 0,45; хлф.), $\lambda_{макс}$ 234 *мμ* (ε 17000), $\lambda_{макс}$ 2,86, 5,72, 5,78, 5,83, 6,05 μ. Биологич. активность **IV** в 9,0±2,7 раза выше активности **III**. Деацетилированием **IV** получен 9α-фторкортизон, т. пл. 261—262°, $[\alpha]^{23}_D + 144°$ (c 0,41; хлф.), $\lambda_{макс}$ 234 *мμ* (ε 16000), $\lambda_{макс}$ 2,88, 5,87, 6,08 μ. Р-ция **I** с HF дает также 10% изомера **I** (**V**), т. пл. 259—262°, $[\alpha]^{23}_D + 272°$ (c 0,53; сп.), $\lambda_{макс}$ 239 *мμ* (ε 20200), $\lambda_{макс}$ 2,93, 3,03, 5,75, 5,82, 6,12, 6,16 μ. Эпоксидная группа превращена в молекуле **V** в двойную связь и гидроксил. При действии на **V** надфталевой к-ты расходуется 1 моль ее с образованием эпоксида, т. пл. 213—214° (разл.), $[\alpha]^{23}_D + 237°$ (c 0,59; хлф.), $\lambda_{макс}$ 237 *мμ* (ε 16100), $\lambda_{макс}$ 2,92, 3,06, 5,73, 5,80, 6,16 μ. **V** дает пропионат, т. пл. 261—264°, $[\alpha]^{23}_D + 260°$ (c 0,40; хлф.), + 243° (c 0,52 в сп.), $\lambda_{макс}$ 238 *мμ* (ε 18300), $\lambda_{макс}$ 3,05, 5,72, 5,80, 6.07, 6,11 μ и метансульфонат, т. пл. 151—152° (разл.), $[\alpha]^{23}_D + 260°$ (c 0,54; хлф.), + 238° (c 0,35 в сп.), $\lambda_{макс}$ 237 *мμ* (ε 17800), $\lambda_{макс}$ 3,06, 5,72, 5,81, 6,11 μ. Возможно, что **V** образуется в результате перегруппировки типа Вагнера — Меервейна, захватывающей $C_{(9)}$. УФ-спектры даны в спирте, ИК-спектры в парафиновом масле. См. РЖХим, 1954, 18117. В. П.

25793. Новый биологически активный стероид — ацетат 1-дегидро-9α-фторгидрокортизона. Хершман, Миллер, Бейлер, Саретт, Тишлер (A new biologically potent steroid: 1-dehydro-9α-fluorohydrocortisone acetate. Hirschmann R. F., Miller R., Beyler R. E., Sarett L. H., Tishler M.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 11, 3166—3167 (англ.)

С целью изучения зависимости строения от биологич. активности описано получение 9α-фторзамещ.

стероидов, относящихся к группе ацетата кортизона (I), и показано, что ацетат 1-дегидро-9α-фторгидрокортизона (II) обладает активностью (проба на отложение гликогена в печени), в 25 раз превышающей активность I. Гидрирование ацетата 9α-фторгидрокортизона в CH_3OH в присутствии 5%-ного Pd / C дает ацетат аллодигидро-9α-фторгидрокортизона (III), т. пл. 233—235,5°, $[\alpha]_D + 65,4°$ (хлф.), не обладает глюкокортикоидной активностью. При обработке III 1 молем Br_2 с последующим дегидробромированием полученного бромкетона через семикарбазон получен ацетат Δ^1-аллодегидро-9α-фторгидрокортизона (IV), т. пл. 237°, $[\alpha]_D + 34,9°$ (ацетон), обладает 60% активности I (проба на отложение гликогена в печени). При обработке III 2 молями Br_2 с последующим дегидробромированием с помощью коллидина получен II, т. пл. 237°, $[\alpha]_D + 100,9°$ (ацетон), и изомерный ему $\Delta^{4,6}$-диенон, т. пл. 208°, $[\alpha]_D + 106°$ (ацетон). Приведены данные УФ- и ИК-спектров. С. А.

25794. О некоторых свойствах эфиров *n*-толуолсульфокислоты 17β-оксистероидов. III. Взаимодействие Δ^5-17-тозилата андростендиола-3β,17β и его 3-ацетата с магнийорганическими соединениями и с галоидными солями магния. Мадаева О. С., Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 7, 1427—1431

Замена 17-*n*-толуолсульфогруппы (ТС) на иод легко происходит при р-ции 17-тозилата Δ^5-андростендиола-3β,17β (I) с CH_3MgJ или 3-ацетата 17-тозилата Δ^5-андростендиола-3β,17β (II) с MgJ_2; при этом образуются Δ^5-17-иодандростенол-3β (III) или III-ацетат соответственно. Предполагается, что в первом случае р-ция происходит так же с MgJ_2, входящим в состав равновесной системы реактива Гриньяра. Алициклич. ТС-эфиры легко реагируют с MgJ_2, так, ТС-эфир борнеола (IV) быстро обменивает ТС-группу на иод, однако продукт р-ции выделить не удалось ввиду неустойчивости последнего. Аналогично ТС-группа у тозилата холестерина (V) легко заменяется хлором при нагревании с LiCl. Взаимодействие I и C_2H_5MgCl протекает менее гладко; из продуктов р-ции после ацетилирования выделен 3-ацетат ретроандростадиенола (VI). К CH_3MgJ (из 0,15 *г* Mg) в 20 *мл* эфира прибавляют 0,96 *г* I в 30 *мл* эфира при 0°, после кипячения в течение 3 час. и обычной обработки получают 0,6 *г* III, т. пл. 135—135,5° (из CH_3OH). К р-ру MgJ_2 (из 0,35 *г* J_2 и 0,033 *г* Mg) в 20 *мл* эфира прибавляют 0,15 *г* II в 20 *мл* эфира, кипятят 2 часа; получают 0,14 *г* 3-ацетата III, т. пл. 151—152° (из сп.). 0,7 *г* I в 30 *мл* эфира прибавляют к C_2H_5MgCl (из 0,12 *г* Mg) в 10 *мл* эфира, отгоняют 20 *мл* эфира, добавляют 25 *мл* C_6H_6, нагревают 4 часа при 55—60° и обрабатывают, как обычно; смолистый продукт ацетилируют $(CH_3CO)_2O$ в пиридине при 20° и хроматографируют на Al_2O_3. Из фракции бензин и бензин-C_6H_6 (1 : 1) получают VI, т. пл. 95—95,5°. Нагревают 0,1 *г* V и 0,1 *г* LiCl в 10 *мл* ацетона 9 час. при 92—94°, получают 3β-хлорхолестерин. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 16450. Э. М.

25795. О некоторых свойствах эфиров *n*-толуолсульфокислоты и 17β-оксистероидов. IV. Четвертичные пиридиниевые соли дитозилата Δ^5-андростендиола-3β, 17β. Мадаева О. С., Бабанова Н. П., Ж. общ. химии, 1955, 25, № 10, 1950—1953

Дан способ получения 17-*n*-толуолсульфоната Δ^5-андростендиола-3β,17β (I) и некоторых четвертичных пиридиниевых солей. В раствор 5 *г* Δ^5-андростендиола-3β,17β (II) в 15 *мл* сухого пиридина при 17—20° вносят 6,7 *г* *n*-толуолсульфохлорида. Реакционную смесь оставляют на 4 дня при 20°, затем выливают в воду, экстрагируют C_6H_6, промывают 2%-ной HCl, получают ди-*n*-толуолсульфонат II (III), выход 7,3 *г*, т. пл. 138—139,5° (из бзн. и ацетона, 2 : 1), $[\alpha]^{20}_D - 59°$ (хлф.). Смесь 7,3 *г* II, 730 *мл* чистого ацетона, 420 *мл* воды и 0,3 *г* $MgCO_3$ кипятят 4 часа, получают I, выход 3,44 *г*, т. пл. 128—129,5° (из сп.). Из фильтрата выделено 0,8 *г* в-ва с т. пл. 125—127°. Р-р 0,5 *г* II, 2 *мл* пиридина и 0,98 *г* *n*-толуолсульфохлорида нагревают 30 мин. при 70°, на следующий день смесь выливают в воду, получают 3-монопиридиниевую соль III (IV), т. пл. 139—140° (в запаянном капилляре, из ацетона), $[\alpha]^{20}_D - 29,83°$ (хлф.). К р-ру 0,15 *г* IV в 20 *мл* ацетона прибавляют при 20° 0,15 *г* NaJ, через 2 часа отфильтровывают осадок, ацетон удаляют в вакууме, остаток промывают водой, C_6H_6 и несколькими каплями холодного ацетона, получают монопиридиниевую соль 17-*n*-толуолсульфоната 3-иод-Δ^5-андростенола-17β, т. пл. 183—183,5° (из ацетона, высаживание эф.). И. З.

25796. Стероидные сапогенины. XII. Исследование растений на содержание стероидных сапогенинов и других веществ. Уолл, Эдди, Уилламан, Коррелл, Шуберт, Джентри (Steroidal sapogenins. XII. Survey of plants for steroidal sapogenins and other constituents. Wall Monroe E., Eddy C. Roland, Willaman J. J., Correll D. S., Schubert B. G., Gentry H. S.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1954, 43, № 8, 503—505 (англ.)

Краткое сообщение о результатах исследования 1000 образцов растений, принадлежащих 392 родам и 129 семействам, на содержание стероидных сапогенинов, флавонолов, алкалоидов, таннинов и ненасыщ. стероидов. Стероидные сапогенины обнаружены в ~50% исследованных растений. Приведена таблица результатов исследования части исследованных образцов. Сообщение XI см. РЖХим, 1955, 55215. Э. М.

25797. Конфигуративная связь дигитогенина и прогестерона. Дьерасси, Хай, Фрид, Сабо (Correlation of digitogenin with progesterone. Djerassi Carl, High L. B., Fried Josef, Sabo Emily F.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 13, 3673—3674 (англ.)

Дигитогенин (I) посредством ряда превращений связан через 15 β-оксипрогестерон (II) с прогестероном, чем доказана конфигурация I при $C_{(14)}$ и $C_{(15)}$. Δ^2-5α, 22а-спиростенол-15 β, полученный из 2,3-димезилата I и NaJ, окислен C_6H_5COOH в 2α,3α-оксидо-5α,22а-спиростанол-15 β (III), т. пл. 188—190°, $[\alpha]^{23}_D - 56°$. Восстановление III $LiAlH_4$ привело к 5α,22а-спиростандиолу-3α,15β (IV), т. пл. 238—240°, $[\alpha]_D - 74°$. Расщеплением боковой цепи IV (РЖХим, 1955, 21312) получен диацетат Δ^{16}-аллопрегнендиол-3α,15β-она-20 (V), т. пл. 142—143°, $[\alpha]_D - 152°$, $\lambda_{макс}$ (в сп.) 231 *мμ*, lg ε 4,00. Гидрирование V на Pd / C в этилацетате и омыление продукта р-ции метанольным KOH (100°, 2 часа) привели к аллопрегнандиол-3α,15β-ону-20 (VI), т. пл. 239—241°, $[\alpha]_D + 59°$, + 84° (пиридин). Окислением CrO_3 (15 мин.) VI превращен в аллопрегнантрион-3,15,20 (VII), т. пл. 222—223°, $[\alpha]_D + 137°$. С другой стороны II при гидрировании на Pd / $BaSO_4$ в этилацетате дал аллопрегнанол-15β-дион-3,20 (VIII), т. пл. 256—258°, $[\alpha]^{23}_D + 93°$, образовавший VII при окислении с CrO_3. VII получен также при гидрировании 15-кетопрогестерона (IX) (т. пл. 155—157°, $[\alpha]^{23}_D + 200°$) на Pd. Обработка VII 0,02 н. метанольным р-ром KOH (18 час.) привела к 14β,17α-изомеру VII, т. пл. 186—189°, $[\alpha]^{23}_D + 60°$. Эта р-ция аналогична изомеризации IX в 14β,17α-изомер

IX, т. пл. 213—214°, $[\alpha]_D^{23} + 113°$. $[\alpha]_D$ измерены в $CHCl_3$, исключения оговорены. А. К.

25798. **Алкалоиды эритрофлеума. Кассаиновая кислота. Хамбер, Тейлор** (The erythrophleum alkaloids. Cassaic acid. Humber L. G., Taylor W. I.), J. Chem. Soc., 1955, March, 1044—1046 (англ.)

Продолжено исследование алкалоида кассаина (I) (Engel и др., Helv. chim. Acta, 1949, **37**, 1713). Авторы синтезировали углеводород $C_{20}H_{22}$ (II), полученный ранее при расщеплении I, и показали, что II является 2-изобутил-1,8-диметилфенантреном. Полученные данные и результаты спектральных исследований (Ruzicka и др., Helv. chim. Acta, 1945, **28**, 1038) дали возможность предложить ф-лу строения кассаиновой к-ты (III) — продукта гидролиза I. К 2,3 *г* 1,8-диметилфенантрена в кипящем $C_5H_{11}OH$ прибавляли 2 *г* Na; продукт р-ции хроматографировали на Al_2O_3, вымывали петр. эфиром (т. кип. 60—80°) 9,10-дигидро-1,8-диметилфенантрен (IV), т. пл. 144—146° (из сп.), $\lambda_{макс}$ 270 *мμ* (lg ε 4,07). Р-р 140 *мг* изобутирилхлорида, 310 *мг* $AlCl_3$ в 5 *мл* $C_6H_5NO_2$ добавляли при 0° к р-ру 240 *мг* **IV** в 5 *мл* $C_6H_5NO_2$, выдерживали 4 часа при 0° и 3 часа при 20°; продукт р-ции хроматографировали на Al_2O_3, вымывали петр. эфиром, получен 2-изобутирил-9,10-дигидро-1,8-диметилфенантрен (V), т. пл. 93—94° (из петр. эф.), $\lambda_{макс}$ 290 *мμ* (lg ε 4,20). Р-р 145 *мг* **V** в разб. спирт. HCl кипятили 76 час. с 1,5 *г* амальгамы Zn, периодически добавляя по 5 *мл* HCl (к-ты); выделенные эфиром 140 *мг* сырого триалкилдигидрофенантрена нагревали 15 мин. при 350° с 200 *мг* Se; продукт р-ции хроматографировали на Al_2O_3; при вымывании петр. эфиром получено 120 *мг* **II**, т. пл. 131° (из CH_3OH), $\lambda_{макс}$ 254, 262, 284, 294, 306, 322 и 388 *мμ* (lg ε 4,58, 4,83, 4,04, 4,00, 4,07, 2,57 и 2,48); тринитробензолат, т. пл. 131—132° (из сп.). О. Т.

25799. **Алкалоиды *Lupinus varius* L. I. Выделение алкалоидов. Кроу, Ригс** (The alkaloids of *Lupinus varius* L. I. Isolation of the alkaloids. Crow. W. D., Riggs N. V.), Austral. J. Chem., 1955, **8**, № 1, 136—139 (англ.)

Из семян *L. varius* выделено: 0,13% (+)-эпилупинина (I); 0,94% N-оксида (+)-эпилупинина (II); 0,20% алкалоида LV-1, $C_{15}H_2ON_2$ (III); следы алкалоида LV-2 (IV). Семена экстрагировали CH_3OH в стеклянном аппарате Сокслета; водн. р-р суммы алкалоидов обезжиривали бензином при 60°, подкисляли разб. HCl. Р-р обрабатывали CH_2Cl_2 и, подщелочив до pH 12, извлекали алкалоиды $CHCl_3$ (выход 0,42%) и разделяли хроматографич. методом на Al_2O_3. Основания вымывали $CHCl_3$ + + 1—5% CH_3OH: фракции 1—3 содержали **III**; 4—6 **I** — **II**; 7—16 **I**, в верхней части колонны — **IV** (смолистый остаток, 2,8 *г*). **III**, т. пл. 108—109° (из ацетона-петр. эф.), $[\alpha]_D^{23} - 314°$ (*с* 0,6; CH_3OH), с $FeCl_3$ красное окрашивание; перхлорат, т. пл. 160—162° (разл.; из сп.); иодметилат, т. пл. 246—248° (разл., из сп.). 2,8 *г* остатка, содержащего **IV**, подвергали распределительной хроматографии на 250 *г* целлюлозы, обработанной *н*-C_4H_9OH, насыщ. 5%-ной CH_3COOH. Промывание велось тем же р-рителем. **IV** — аморфное в-во, хлоргидрат $C_{15}H_{24}O_2N_2 \cdot HCl$, т. пл. 238—240°. Щел. маточный р-р после выделения алкалоидов содержал **II**, который был выделен экстракцией *н*-C_4H_9OH; **II**, $C_{10}H_{19}O_2N$, т. пл. 212—215° (разл., из ацетона-CH_3OH). А. Б.

25800. **Синтезы производных 1-бензазепина как модельных соединений, близких к *апо*-β-эритроидину. Астилл, Бокелхейд** (The synthesis of 1-benzazepine derivatives as model compounds related to *apo*-β-erythroidine. Astill B. D., Boekelheide V.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 15, 4079—4084 (англ.)

Синтезированы производные 1-бензазепина (I) с целью нахождения пути синтеза *апо*-β-эритроидина (II) или продукта его расщепления — дезокси-*апо*-β-эритроидинола (III). Синтезирован 1,4-диметил-2,3-дигидро-1-бензазепин (IV) по следующей схеме: метиловый эфир антраниловой к-ты (V) алкилируют метиловым эфиром γ-броммасляной к-ты (VI), образующийся метиловый эфир N-(γ-карбометоксипропил)-антраниловой к-ты (VII) метилируют CH_3J в метиловый эфир N-метил-N-(γ-карбометоксипропил)-антраниловой к-ты (VIII), который с *трет*-KOC_4H_9 циклизуется в 1-метил-2,3,4,5-тетрагидро-5-кето-1-бензазепин (IX). Последний с $HCOOC_2H_5$ и CH_3ONa превращают в 1-метил-4-формил-5-кето-2,3,4,5-тетрагидро-1-бензазепин (X). Обрабатывают **X** бензойным ангидридом и получают 1-метил-4-бензоилоксиметилен-5-кето-2,3,4,5-тетрагидро-1-бензазепин (XI), который гидрируют над PtO_2 в 1,4-диметил-5-кето-2,3,4,5-тетрагидро-1-бензазепин (XII). Воздействием $LiAlH_4$ на **XII** получают 1,4-диметил-5-окси-2,3,4,5-тетрагидро-1-бензазепин (XIII), который дегидратируют в **IV**. **IV** и **II** — слабые основания, имеют конъюгированную систему и совпадающие УФ-спектры; это подтверждает недавно принятую структуру **II**. Для доказательства строения **IX** в этом в-ве восстановлена CO-группа и получен 1-метил-2,3,4,5-тетрагидро-1-бензазепин (XIV). Последний был синтезирован также из гомодигидрокарбостирила (XV) при восстановлении до 2,3,4,5-тетрагидро-1-бензазепина (XVI) и последующем метилировании до **XIV**. Изучено превращение **XVI** в трициклич. соединение (XVII), производное изатина. 100 *г* **V** и 50 *г* **VI** нагревают 14 час. при 100°, выход **VII** 66%, т. кип. 185—187°/2 *мм*, n_D^{28} 1,5468. Смесь 48 *г* **VII** и 70 *г* CH_3J нагревают в 4 запаянных трубках 4 часа при 85°, выход **VIII** 64%, т. кип. 146—147°/1 *мм*, n_D^{25} 1,5284. К суспензии 1,2 *г* K в 100 *мл* сухого $C_6H_5CH_3$ при перемешивании в атмосфере N_2 добавляют 9 *г* (по каплям) *трет*-C_4H_9OH, кипятят до полного растворения и затем отгоняют избыток спирта; к кипящему и перемешиваемому р-ру прибавляют по каплям за 4 часа 3,5 *г* **VIII**, нагревают еще 22 часа, охлаждают, экстрагируют 5 × 15 *мл* 6 н. HCl, кислый экстракт с 20 *мл* конц. HCl кипятят 45 мин. в атмосфере N_2, выход **IX** 52%, т. кип. 112°/0,07 *мм*, n_D^{29} 1,5992. К смеси 7,5 *г* CH_3ONa в 50 *мл* C_6H_6 и 25 *г* свежеперегнанного $HCOOC_2H_5$ в 25 *мл* C_6H_6 добавляют при перемешивании по каплям р-р 20 *г* **IX** в 200 *мл* C_6H_6, охлаждая во льду, выдерживают 1 час. при ~20°, кипятят 10 мин., разлагают 100 *мл* воды, бензольный р-р извлекают р-ром Na_2CO_3, из водн. р-ра при нейтр-ции 6 н. HCl до pH 6 получают **X**, выход 72%, т. пл. 57—57,5° (из *н*-гексана). Р-р 300 *мг* **X** в 1,5 *мл* C_5H_5N смешивают с р-ром 400 *мг* $(C_6H_5CO)_2O$ в 10 *мл* эфира, выдерживают 20 час. при ~20°, выход **XI** 89%, т. пл. 108—109° (из CH_3OH). Р-р 230 *мг* **XI** в 20 *мл* C_2H_5OH гидрируют с Pt из 100 *мг* PtO_2 при ~20°, выход **XII** 95%, т. кип. 90—110°/0,5 *мм*. 410 *мг* **XII** восстанавливают 100 *мг* $LiAlH_4$ в 100 *мл* эфира 4 часа при перемешивании (~20°), выход **XIII** 76%, т. кип. 90—120° (т-ра бани) / 0,3 *мм*. Р-р 240 *мг* **XIII** в 15 *мл* 6 н. HCl кипятят 15 мин., выход **IV** 97%, т. кип. 115—117°/0,3 *мм*; пикрат, т. пл. 155—156° (из сп.); иодметилат, т. пл. 159—161° (из бзл.). Гидриро-

вание **X** над скелетным Ni или над Pt (из PtO_2) приводит к образованию 1-метил-4-оксиметил-5-кето-2,3,4,5-тетрагидро-1-бензазепина с хорошим выходом. Смесь 10 *г* γ-бутиролактона и 10 *г* анилина нагревают 12 час. при 200°, получен N-фенил-α-пирролидон (**XVIII**), выход 58%, т. пл. 70—71,5° (из гексана). 10,2 *г* **XVIII** кипятят 12 час. с 15 *г* $Ba(OH)_2$ в 400 *мл* воды, осаждают $BaCO_3$ барботажем CO_2, а избытком 10%-ного р-ра $AgNO_3$ осаждают соль γ-анилиномасляной к-ты, из которой выделяют свободную к-ту обработкой H_2S в эфире (200 *мл*), к фильтрату добавляют 50 *мл* C_5H_5N, удаляют эфир, добавляют 150 *мл* C_6H_6 и 20 *г* *n*-толуолсульфохлорида и кипятят 12 час., получают N-тозил-γ-анилиномасляную к-ту, выход 47,5%, т. пл. 163,5—164,5° (из бзл.). При попытке циклизации этой к-ты при действии PCl_5 и $AlCl_3$ получены *n*-толилфенилсульфон и **XVIII**, а полифосфорной к-той — 94% **XVII**. Нагреванием 9 *г* антраниловой к-ты с 6 *г* γ-бутиролактона при 275° 18 час. получают 6 *г* **XVIII**. Смесь 500 *мг* **IX**, 4 *мл* $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ и 1 *г* KOH в 20 *мл* триэтиленгликоля нагревают 1,5 часа при 180° (для удаления воды) и 3 часа при 200°, получают **XIV**, выход 196 *мг*, т. кип. 110—115° (т-ра бани)/15 *мм*; пикрат, т. пл. 140,5°. Р-р 2 *г* **XV** в 100 *мл* эфира добавляют к суспензии $LiAlH_4$ в 70 *мл* эфира и кипятят 12 час., получают **XVI**, выход 95%. При метилировании **XVI** CH_3J получают **XIV**. 1 *г* **XIV** и 1,2 *г* BrCN осторожно нагревают до прекращения выделения CH_3Br (30 мин.), получают 1-циан-2,3,4,5-тетрагидро-1-бензазепин (**XIX**), т. кип. 180—200°/12 *мм*, выход 700 *мг*. Р-р 540 *мг* **XIX** в 24 *мл* конц. HCl кипятят 3 часа, получают **XVI**, выход 410 *мг*. К р-ру 2 *г* **XVI** в 200 *мл* эфира при охлаждении медленно добавляют 1,26 *г* хлористого трихлорацетила в 20 *мл* эфира, получен 1-трихлорацетил-2,3,4,5-тетрагидро-1-бензазепин, выход 83%, т. пл. 114—115°; попытка получения оксиндольного производного при циклизации этого продукта не дала результата. Р-р 5,6 *г* хлоральгидрата в 50 *мл* воды добавляют к р-ру 8,5 *г* $NH_2OH \cdot HCl$ в 100 *мл* воды, к смеси добавляют 4,7 *г* **XVI**, 3,5 *мл* конц. HCl и 75 *г* Na_2SO_4, постепенно нагревают 40 мин. до кипения и кипятят 5 мин., получают 1-изонитрозоацетил-2,3,4,5-тетрагидро-1-бензазепин (**XX**), выход 4,8 *г*. К 20 *г* конц. H_2SO_4 при 55° при перемешивании прибавляют 4,5 *г* **XX** за 20 мин. и нагревают 20 мин. при 72°, выливают в лед, получают **XVII**, $C_{12}H_{11}O_2N$, выход 1,8 *г*, т. пл. 155—155,5° (из *н*-гексана). Гидрированием 578 *мг* 4,5-циклогексано-α-пирона в 100 *мл* C_2H_5OH над PtO_2 получены: 4,5-циклогексано-тетрагидро-α-пирон, выход 365 *мг*, т. кип. 70—75°/1 *мм*, и смесь 2-метил-1-карбоксиметилциклогексена-1 и 2-метил-1-карбоксиметиленциклогексана, выход 200 *мг*, т. кип. 75—80°/1 *мм*. Л. Ш.

25801. Дегидратация ликорина. Кук, Лаудон, Мак-Клоски (Dehydration of lycorine. Cook J. W., Loudon J. D., McCloskey P.), J. Chem. Soc., 1954, Dec., 4176—4181 (англ.)

Установлено, что при дегидратации ликорина (**I**) в присутствии Al_2O_3 образуются 4,5-дигидро-9,10-метилендиокси-7H-дибензо-[f, hi]-пирроколин (**II**) и 9,10-метилендиокси-7H-дибензо-[f, hi]-пирроколин (**III**). Строение **II** и **III** подтверждено их синтезом из индолина (**IV**). Ацилированием **IV** 2-нитро-4,5-метилендиоксибензоилхлоридом (**V**) получен 2′-нитро-4′,5′-метилендиоксибензоилиндолин (**VI**), который восстанавливали до 2′-амино-4′,5′-метилендиоксибензоилиндолина (**VII**). Последний диазотированием и разложением соли диазония превращен в 4,5-дигидро-9,10-метилендиокси-7-оксо-7H-дибензо-[f, hi]-пирроколин (**VIII**), который при восстановлении $LiAlH_4$ дал соединение, идентичное **II**. Дегидрогенизацией синтетич. **II** получено в-во, идентичное **III**. **I**, т. пл. ~270° (разл.; из сп.), $[\alpha]^{21}_D$ — 72,7° (*c* 0,612; пиридин-сп., 1 : 1), $[\alpha]^{20}_D$ — 83,8° (*c* 0,1432; 98%-ный сп.); хлоргидрат, т. пл. 212—214° (разл.; из 1 н. HCl и 90%-ного сп.), $[\alpha]^{24}_D$ + 44,9° (*c* 2,94; вода); пикрат, т. пл. 196—197° (разл.). При нагревании тщательно смешанных 0,5 *г* **I** и 1,7—2 *г* Al_2O_3 (175—185°, $4 \cdot 10^{-5}$ *мм*, 8—24 часа) возгоняется продукт, который далее растворяют в смеси 20 *мл* эфира, очищ. от перекисей, и 0,1 н. H_2SO_4. Из эфирного р-ра получают **II**, т. пл. 122—123° (испр.; быстрая кристаллизация из сп.); **II** неустойчив, изменяется на воздухе и в горячих р-рителях; пикрат **II**, т. пл. 250° (разл.); иодметилат **II**, т. пл. 216—217° (разл.). 20 *мг* **II** в 2 *мл* CH_3OH нагревают 3 часа с 20 *мг* Pd-черни, выпадает 10 *мг* **III**, т. пл. 160—163° (испр.; из CH_3OH), при дальнейшем нагревании затвердевает и плавится при 210—218°. **III** дает р-цию Эрлиха; пикрат, т. пл. 143—145° (разл.). **IV** получен из 2-*о*-аминофенилэтанола и $C_6H_5SO_2Cl$ в присутствии NaOH (Bennett, Hafez, J. Chem. Soc., 1941, 287). Выход **IV** повышен за счет гидролиза побочного бензолсульфонилиндолина 70%-ной H_2SO_4. Р-р 7,2 *г* **IV** в 25 *мл* эфира смешивают при охлаждении с 25 *мл* эфирного р-ра **V** (получен из 12,6 *г* соответствующей к-ты) (Bedi, Narang, J. Indian Chem. Soc., 1936, 13, 253) и $SOCl_2$, добавляют 12,5 *г* K_2CO_3, перемешивают (15 час., 20°) и кипятят 2 часа, получают 10,5 *г* **VI**, т. пл. 219—220° (испр.; из сп.). 4,5 *г* **VI** в 350 *мл* этилацетата гидрируют 6 час. над 5 *г* 1,5%-ного Pd/$SrCO_3$, получают **VII**, т. пл. 143—144° (из CH_3OH); пикрат, т. пл. ~218° (разл.; из CH_3OH); хлоргидрат, т. пл. ~245° (разл.; из разб. HCl). 1 *г* **VII** в 25 *мл* 2 н. H_2SO_4 обрабатывают р-ром 0,26 *г* $NaNO_2$ в 1,6 *мл* воды при 0°, смесь разбавляют 25 *мл* воды, нейтрализуют Na_2CO_3 и нагревают 1 час при 100°; по охлаждении выпадает осадок, который растирают с 3 *мл* C_6H_6, растворимая часть — неидентифицированное в-во, выход 0,4 *г*, т. пл. 90° (из CH_3OH), нерастворимая часть — **VIII**, выход 0,07 *г*, т. пл. 246—247° (из сп.). **VIII** получен с лучшим выходом при разложении кислого р-ра соли диазония в присутствии свежеосажденной Cu. Разложение без Cu приводит к образованию в-ва, повидимому, 4′,5′-метилендиоксибензоилиндола, т. пл. 90—92° (из CH_3OH); соединение не идентично 4′,5′-метилендиоксибензоилиндолину, т. пл. 120—122° (из сп.), полученному из соответствующего хлорангидрида и индолина, и при восстановлении $LiAlH_4$ дает индол. 0,455 *г* **VIII** и 0,7 *г* $LiAlH_4$ в 100 *мл* сухого эфира нагревают 24 часа, получают 0,371 *г* **II**, двойная т. пл. 110—115° и 225—230° (из CH_3OH). Дегидрогенизацией синтетич. **II** получено **III**. **II** нагревают до 140° и затем в течение 30 мин. до 200°. После 2-кратной возгонки в вакууме при 0,1 *мм* и кристаллизации из CH_3OH получают **VIII**. Из маточного р-ра выделяют соединение, повидимому, **III**, т. пл. 140—145°; р-ция Эрлиха положительна. При медленном нагревании **III** до 200—230° получен 9,10-метилендиокси-7-оксо-7H-дибензо-[f, hi]-пирроколин (**IX**), т. пл. 216—218° (из CH_3OH); пикрат «диссоциирует» при 115—120°, т. пл. 155—157°. **II** при гидрировании в CH_3COOH над Pd выделяет 0,9 моля газа и дает неидентифицированное в-во; пикрат (**X**), т. пл. 267—268°; свободное основание неустойчиво, при попытке его выделения получен **VIII**. Возгонкой смеси дигидроликорина с Al_2O_3 получены в-ва неустановленного строения: пикрат (**XI**), т. пл. ~247°; пикрат (**XII**), т. пл. 262—265°. Смесь **XI** и **XII**, т. пл. 249°. Смесь **X** и **XII**,

т. пл. 265°. Приведены кривые спектров поглощения в области 200—400 $m\mu$ для **II**, **III**, **VIII**, **IX**. Е. Ц.

25802. Бромирование тропинона. Никкон (The bromination of tropinone. Nickon Alex), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 15, 4094—4097 (англ.)

При действии р-ра Br_2 в CH_3OH на тропинон (**I**) в сухом эфире образуется продукт присоединения (**II**), который нестабилен и расщепляется с образованием 2-бромтропинона (**III**). *цис*-Положение атома Br по отношению к азотному мостику (β-конфигурация) доказывается следующим: 1) при сравнении ИК-спектров **I** и **III** обнаружено лишь незначительное смещение CO-полосы (1718 и 1722 $см^{-1}$); 2) при сравнении УФ-спектров **III** ($\lambda_{макс}$ 306 $m\mu$, ε 90) и нормальных 6-членных кетонов (~280—290 $m\mu$) установлено наличие батохромного сдвига и усиление поглощения в **III**; 3) при восстановлении бромгидрата **III** водн. $NaBH_4$ получен бромгидрин-2β-бромпсевдотропин (**IV**), который гидрированием над Pd / C переведен в псевдотропин (**V**), в котором, как известно, OH-группа имеет β-конфигурацию. При действии на **III** спирт. р-ра KOH образуется **I**; образование кетонов при этой р-ции характерно для *цис*-галоидгидринов (Bartlett P. D., J. Amer. Chem. Soc., 1935, 57, 224); 4) из **V** получено *дес*-основание (**VI**), которое с 1 молем Br_2 образует дибромид (**VII**); последний циклизуется в четвертичную соль (**VIII**), идентичную бромметилату **IV**. Конфигурации продуктов р-ции представлены на схеме. Тропин подвержен аналогичной серии превращений (Willstätter, Liebigs Ann. Chem., 1903, **326**, 1). К 2,5 г **I** в 50 мл безвод. эфира постепенно добавляют при перемешивании 3,2 г Br_2 в 10 мл безвод. CH_3OH, осадок немедленно промывают эфиром, выход **II** 5,4 г, т. пл. 51°. К суспензии 5 г **II** в 25 мл лед. CH_3COOH добавляют 2 мл конц. H_2SO_4, через 30 мин. отделяют бромгидрат **III**, выход 2,65 г, т. пл. 192° (разл. в вакууме; из CH_3OH-эф.). Лучший выход (92%) получают при самопроизвольном разложении **II** в виде суспензии в эфире (14 дней). **III**, т. пл. 75,5—76,5° (из петр. эф.; возгонка при 60—70°), ν (CS_2) 1722 $см^{-1}$, $\lambda_{макс}$ (сп.) 306 $m\mu$ (ε 90). К р-ру 0,9 г бромгидрата **III** в 20 мл воды добавляют 0,15 г $NaBH_4$, выдерживают 16—20 час. при ~20°, получают **IV**, выход 62%, т. пл. 125—125,5° (из эф.), ν (CS_2) 3561 $см^{-1}$. 0,065 г **IV** и 0,018 г KOH в 6 мл безводн. C_2H_5OH кипятят 4,5 часа, получают **I**, выход 75%; **VI**, т. пл. 41—44° (в запаянной трубке), т. кип. 110—112°/2 мм. К р-ру 0,5 г **VI** в 2 мл воды и 1,2 г 34%-ной HBr при 0° добавляют 0,54 г Br_2 в 5 г $CHCl_3$, через 10—20 мин. обесцвечивают бисульфитом, подщелачивают твердым Na_2CO_3, экстракцией $CHCl_3$ получают **VIII**, выход 0,33 г. Л. Ш.

25803. О стереоизомерных четвертичных аммониевых производных тропина и псевдотропина с псевдоасимметрическим атомом азота. Цейле, Шульц (Über stereoisomere quartäre Ammoniumderivate des Tropins und Pseudotropins mit pseudoasymmetrischem Stickstoffatom. Zeile Karl, Schulz Werner), Chem. Ber., 1955, **88**, № 7, 1078—1086 (нем.)

Действие галоидных алкилов на тропин (**I**) и N-алкилнортропины приводит к образованию в-в с псевдоасимметрич. N-атомом (РЖХим, 1954, 39558), в которых алкил, первоначально имевшийся в **I** или в других N-алкилнортропинах, занимает осевое положение к пиперидиновому кольцу. То же наблюдается и среди производных псевдотропина (**II**). Получены в-ва (**III**—**XVI**) — производные **I** и (**XVII**, **XVIII**) — производные **II** (перечисляются в-во, R, R′, X, т. пл. в °C, выход в %; R′—алкил, первоначально содержавшийся в третичном

III – XVI, XIX – XXIII XVII, XVIII

амине): **III**, C_2H_5, CH_3, Br, 330, 97,8; **IV**, CH_3, C_2H_5, Br, 336, 91,3; **V**, C_2H_5, CH_3, J, 333, 88,5; **VI**, CH_3, C_2H_5, J, 333, 89,6; **VII**, *н*-C_3H_7, CH_3, Br, 210—211, 65,3; **VIII**, CH_3, *н*-C_3H_7, Br, 206—208, 78,5; **IX**, *н*-C_4H_9, CH_3, Br, 222—223, 68,5; **X**, CH_3, *н*-C_4H_9, Br, 212—214, 87,7; **XI**, *н*-C_3H_7, C_2H_5, Br, 218, 62,3; **XII**, C_2H_5, *н*-C_3H_7, Br, 224—225, 63,4; **XIII**, *н*-C_4H_9, *н*-C_3H_7, Br, 178—179, 55,5; **XIV**, *н*-C_3H_7, *н*-C_4H_9, Br, 214—215, 52,8; **XV**, *н*-C_4H_9, C_2H_5, Br, 166—169, 85,0; **XVI**, C_2H_5, *н*-C_4H_9, Br, 184—188, 82,2; **XVII**, *н*-C_4H_9, CH_3, Br, 216—217, 98,0; **XVIII**, CH_3, *н*-C_4H_9, Br, 216—218, 79,5. Различие соответствующих пар изомеров доказано спектроскопич. исследованием. Приведены кривые ИК-спектров **III**, **VII**—**X**, **XV**, **XVIII**. В-ва (**XIX**—**XXIII**), имеющие у азота одинаковые алкильные группы, не были получены в виде разных изомеров (перечисляются в-во, R, R′, X, т. пл. в °C, выход в %): **XIX**, R = R′ = CH_3, Br, 346—347, 96,3; **XX**, R = R′ = CH_3, J, 354, 95,5; **XXI**, R = R′ = C_2H_5, Br, 291, 78,8; **XXII**, R = R′ = *н*-C_3H_7, Br, 190—191, 48,8; **XXIII**, R = R′ = *н*-C_4H_9, 209—210, 57,5. Все изученные соединения были синтезированы одним методом. Напр., 1,55 г N-этилнортропина, т. пл. 78—79°, и 2,8 г *н*-бутилбромида в 30 мл ацетонитрила кипятят 15 час.; после охлаждения выделяют 2,48 г **XV**. 1,83 г N-*н*-бутилнортропина и 2,18 г этилбромида в 30 мл ацетонитрила нагревают 20 час., получают 2,40 г **XVI**. Ю. М.

25804. Синтетическое применение 1,2-дигидроизохинолинов. Баттерсби, Бинкс, Аззелл (Synthetic applications of 1 : 2-dihydroisoquinolines. Battersby Alan R., Binks R., Uzzell P. S.), Chemistry and Industry, 1955, № 33, 1039 (англ.)

В связи с работами по построению циклич. системы иохимбина исследовалась область применения р-ций 1,2-дигидроизохинолинов по аналогии с циклизацией протонированной формы N-метил-1,2-дигидропапаверина в N-метилпавин. Было найдено, что р-ция не проходит в модельных опытах, не включающих циклизации. Так, из 1,2-диметил-6,7-диметокси-1,2-дигидроизохинолина и вератрола не образуется 6,7-диметокси-1,2-диметил-3-(3′,4′-диметоксифенил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин, синтезированный другим путем. 2-(3′4′-диметоксифенил)-этилиодид, полученный при взаимодействии соответствующего спирта с трифенилфосфитдииодидом, и 6,7-диметоксиизохинолин дают четвертичную соль (**I**). **I** восстанавливается $LiAlH_4$ в кристаллич. 1,2-дигидрооснование, которое циклизуется при действии смеси HCOOH и H_3PO_4 в норкоралидин, выход 60%, идентичный с описанным ранее (Pictet, Chou, Ber., 1916, **49**, 370). О. Т.

25805. О синтезах в ряду теофиллина. Сообщение 2. О реакционной способности положения 7 теофиллина. Клоза (Beitrag zur Reaktionsfähigkeit der 7-Stellung des Theophyllins. 2. Mitteilung. Über Synthesen

in der Theophyllinreihe. Klosa Josef), Arch. Pharmazie, 1955, 288/60, № 7, 301—303 (нем.)

С целью получения фармакологически активных в-в синтезированы некоторые 7-замещ. производные теофиллина (I). 3 *г* I в 60 *мл* абс. изопропанола (II) и 5 *г* $(CH_3)_2NCH_2CH_2Cl$ кипятят 30 мин., осадок отфильтровывают, промывают 10 *мл* кипящего II, из фильтрата выделяется 2,5 *г* хлоргидрата 7-(β-диметиламиноэтил)-теофиллина, т. пл. 260°, основание, т. пл. 94—96°. Аналогично из I и $(C_2H_5)_2NCH_2CH_2Cl$ получают 7-(β-диэтиламиноэтил)-теофиллин; хлоргидрат, т. пл. 239—241°; основание, т. пл. 73—75°. Из I и холинхлорида — 7-(холин)-теофиллин, выход 80%, т. пл. 186—188° (из II). 6 *г* Na-соли I и 5 *г* бромацетона в 40 *мл* абс. спирта кипятят 5 час., спирт удаляют, остаток разбавляют небольшим кол-вом воды и нейтрализуют, получают 7-(ацетонил)-теофиллин, т. пл. 160—162° (из сп. или ацетона); оксим, т. пл. 214—215° (из сп.); фенилгидразон, т. пл. 208—210°. 3 *г* Na-соли I в 30 *мл* абс. спирта и 4 *г* ω-бромацетофенона кипятят 2 часа, продукт р-ции промывают водой, получают 7-(фенацил)-теофиллин (III), т. пл. 184—186° (из бзл. или сп.). К 4 *г* хлорангидрида теофиллин-7-уксусной к-ты в 60 *мл* C_6H_6 прибавляют за 10 мин. 8 *г* $AlCl_3$, нагревают 45—60 мин., выливают на лед с HCl, извлекают C_6H_6, вытяжку концентрируют до 20 *мл*, получают III; оксим, т. пл. 222—224°; фенилгидразон, т. пл. 210—220°. К смеси 6 *мл* конц. HNO_3 и 50 *мл* $(CH_3CO)_2O$ прибавляют при т-ре от —8 до —4° 3 *г* 7-(диоксипропил)-теофиллина (Пат. ГДР 191106; канад. пат. 482564), перемешивают 15 мин. и выливают в ледяную воду, выделившийся динитрат 7-(диоксипропил)-теофиллина промывают водой, т. пл. 176—178° (из 40%-ной CH_3COOH). Сообщение I см. РЖХим, 1956, 9929. Л. П.

25806. Исследование аконитовых алкалоидов. V. О строении углеродного скелета зонгорина. Кузовков А. Д., Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 10, 2006—2009.

Ранее из зонгорина (I) был получен оксоаконитан (II) и бескислородное в-во аконитан (III) (см. сообщение IV, РЖХим, 1955, 55235). При гофманском распаде иодметилата III образуется *дес*-N-метилаконитан (IV). После гофманского распада иодметилата IV вместо ожидаемого безазотистого продукта был выделен IV, что указывает на наличие в IV, а также в I четвертичного атома C в β-положении по отношению к N. При дегидрировании I с Se при 320—340° получен ароматич. углеводород (V) $C_{18}H_{18}$. УФ-спектр V сходен со спектрами трехзамещ. алкилфенантренов. Из II при замещении на водород N-алкильной группы получен нороксоаконитан (VI). При нагревании VI с Pd/C при 250—300° дегидрирования не наблюдалось. Повидимому, частью углеродного скелета I является гидрированное ядро фенантрена, во всех трех циклах которого так же, как и в гетероцикле, содержатся четвертичные C-атомы. 0,75 *г* III в 20 *мл* CH_3OH кипятили 12 час. с 5 *мл* CH_3J, добавляя метанолалкогольную щелочь до слабощел. р-ции по фенолфталеину через каждые 2 часа. Иодметилат III извлекали $CHCl_3$ из сухого остатка после отгонки CH_3OH и CH_3J, выход 0,95 *г*, т. пл. 244° (из сп.-эф.). 0,9 *г* иодметилата III и 45 *мл* 30%-ного р-ра KOH в CH_3OH кипятили 2 часа, получено 0,5 *г* IV, $C_{22}H_{35}N$, т. пл. 109—110° (из ацетона); хлоргидрат, т. пл. 266—267° (из сп.-эф.); иодметилат, т. пл. 257—258° (из сп.-эф.). 4,2 *г* II и 1,8 *г* BrCN нагревали 1 час в запаянной трубке при 100°, получено 4 *г* цианамида, который кипятили 6 час. с 40 *мл* 30%-ного р-ра KOH в спирте, выделено 2,4 *г* кристаллич. в-ва $C_{20}H_{28}O_2N_2$ (VII), т. пл. 245—246° (из сп.). 2,1 *г* VII в 150 *мл* 30%-ного р-ра H_2SO_4 нагревали до кипения и затем добавляли по каплям р-р 0,9 *г* $NaNO_2$ в 20 *мл* воды, получено 1,2 *г* VI, $C_{19}H_{27}ON$, т. кип. 180—190°/1 *мм*, т. пл. 125—127°, возгоняется при 120°/0,1 *мм*; N-бензоилнороксоаконитан $C_{26}H_{31}O_2N$, т. пл. 164—165,5° (из эф.-ацетона). 14 *г* I, 14 *г* Se нагревали 8 час. при 320—340° в атмосфере азота. Продукт р-ции хроматографировали на 150 *г* Al_2O_3 из петр. эфира (т. кип. 60—80°). Зона, флуоресцирующая в УФ-свете, была отделена, при вымывании эфиром выделен 1 *г* масла, из которого получено 0,12 *г* V, т. пл. 80,5—81,5° (из CH_3OH); $\lambda_{макс}$ 260, 282, 292, 304, 322, 334, 346 *мμ* (lg ε 4,74, 4,13, 4,02, 4,08, 2,51, 2,50, 2,28); пикрат, т. пл. 134—134,5° (из сп.); стифнат, т. пл. 152—153° (из сп.); тринитробензоат, т. пл. 155—156° (из сп.). Т. П.

25807. Исследование аконитовых алкалоидов. VI. О превращении метилликаконитина в дельсемин. Кузовков А. Д., Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 12, 2345—2347

Установлен факт превращения метилликаконитина (I) в дельсемин (II) (Юнусов, Абубакиров, Ж. общ. химии, 1951, **21**, 174, 967) при действии на I NH_3 в эфир., хлороформном и водно-спирт. р-рах. Предположено, что II как таковой в растениях не содержится, но образуется в процессе экстракции сырья, смоченного водн. р-ром NH_4OH. К р-ру основания I (полученного из 1 *г* перхлората) в 50 *мл* эфира прибавляли 3 *мл* 12%-ного NH_4OH, через 96 час. получен II, выход 68%. Т. П.

25808. Алкалоиды *Amaryllidaceae*. V. Алкалоиды *Nerine falcata* Barker et *N. laticoma* (Ker) Dur. et Schinz. Уайлдман, Кауфман (Alkaloids of the *Amaryllidaceae*. V. Alkaloids of *Nerine* falcata Barker and *N. laticoma* (Ker) Dur. and Schinz. Wildman W. C., Kaufman Carol J.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 18, 4807—4808 (англ.)

Из луковиц *N. falcata* и *N. laticoma* выделены: ликорин (0,046 и 0,024%), каранин (0,021 и 0,006%) и новый алкалоид фалькатин (I) (0,216 и 0,042%) $C_{17}H_{19}O_4N$, т. пл. 127—128° (из эф.), $[\alpha]_D^{22}$ —197,8° (*c* 1,05; хлф.). I неустойчив к действию света и окислителей, но стабилен в атмосфере N_2 при 0°, содержит 1 CH_3O, 1 OCH_2O, не содержит N — CH_3-групп. В ИК-спектре полосы 2,80 μ (OH) 9,55 и 10,70 μ (метилендиоксифенил) и 6,2 μ (CH_3O в ароматич. кольце), УФ-спектр $\lambda_{макс}$ 287 *мμ* (lg ε 3,23)— хромофор метилендиоксифенил. Хлоргидрат I, т. пл. 238—240° (из воды); пикрат, т. пл. 182—185° (разл.; из сп.-воды); α-иодметилат, т. пл. 250—255° (постепенно разлагается от 220°; из сп.). β-изомер не кристаллизуется. Ацетилфалькатин (из 30 *мг* I), в 2 *мл* безводн. C_5H_5N и 1 *мг* $(CH_3CO)_2O$, ~20°; 48 час.), $C_{19}H_{21}O_5N$, выход 34 *мг*, т. пл. 201—202° (из сп.), ИК-спектр 5,81 μ (ацетат алифатич. OH-группы). Дигидрофалькатин (117 *мг* I в сп.; 100 *мг* 10%-ного Pd/C), $C_{17}H_{21}O_4N$, выход 60 *мг*, т. пл. 128,5—129,5° (из эф.), неустойчив как I. Сообщение IV см. РЖХим, 1956, 968. А. Б.

25809. К изучению эквизетина (палюстрина) — алкалоида из хвоща. Вёльбир, Бекман, Керн (Zur Kenntnis des Schachtelhalm-Alkaloids Equisetin (Palustrin). Wöhlbier Werner, Beckmann Siegfried, Kern Hans), Chem. Ber., 1955, **88**, № 11, 1706—1710 (нем.)

При перегонке дихлоргидрата эквизетина (I) с Zn-пылью образуется пиррол, идентифицированный по цветной р-ции и в виде 1,3,5-тринитробензоата. Это указывает на наличие в эквизетине (II) пиррольного или гидрированного пиррольного кольца. Бромциановая р-ция на пиридиновое кольцо дала отрицательный результат. Получением нитрозамина (III) подтверждены данные (РЖХим, 1954, 41259), что из 3 N-атомов в II один — основной и третичный, а второй — основной и вторичный. I с избытком $NaNO_2$ и разб. HCl выдерживают на холоду несколько часов, получен III, т. пл.

146—147° (из эф.); хлоргидрат, т. пл. 210—211° (разл., из CH_3OH-этилацетата). В условиях окисления первичной и вторичной OH-групп бихроматом до оксогрупп **II** остается неизменным, что указывает на наличие третичной OH-группы. Окисление **I** конц. HNO_3(1 *г* в 15 *мл*, 3 часа на водяной бане) приводит к образованию к-ты $C_{10}H_{15}N_3O_5$. 500 *мг* **I** кипятят с 20 *мл* 2 н. NaOH 4 часа, получено основание A-I (**IV**) $C_{17}H_{39}N_3O_5$; дихлоргидрат т. пл. 225—230° (разл.; из CH_3OH-*изо*-C_3H_7OH); пикрат, т. пл. 110—112°. При хроматографировании на бумаге дихлоргидрата **IV** из р-рителя диоксан-вода-HCOOH (95 : 4,5 : 0,5), проявление реактивом Драгендорфа, получено одно пятно, R_f 0,20. При хроматографировании пикрата **IV** из *изо*-C_4H_9OH-H_2O (95 : 5) получены два пятна: R_f 0,48 (с.) и 0,62 (сл.). Кипячением 4 *г* **I**, нейтрализованных 2 н. NaOH, со 100 *мл* 20%-ного NaOH, 4 часа при перемешивании, с последующей отгонкой паром, из отгона выделено летучее основание A—*II*, $C_5H_{13}N_3O$; трипикрат, т. пл. 288—290° (разл.; из CH_3OH), R_f 0,46. Из щел. кубового остатка выделены: основание A-*III*, хлоргидрат, т. пл. 228° (разл.; из CH_3OH-*изо*-C_3H_7OH, R_f 0,13; основание A-*IV*, пикрат, т. пл. 209—210° (разл.; из CH_3OH), в-во A-*V* и CH_2O. Кипятят **II** с NaOH 5—6 час., получено основание A-*VI*, $C_5H_{11}N_3O$; пикрат, т. пл. 118° (из CH_3OH), R_f 0,54. Л. Ш.

25810. Алкалоиды рода *Haplophyllum* **A. Juss. II.** **Юнусов С. Ю., Сидякин Г. П.,** Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 10, 2009—2016

Исследованы 11 видов *Haplophyllum* A. Juss. Приведена таблица содержания суммы алкалоидов в исследованных растениях. В период цветения алкалоиды находятся, главным образом, в листьях. Доказано, что хаплофин, выделенный ранее (Ж. общ. химии, 1952, **22**, 1055) из *H. pedicellatum* Bge, идентичен γ-фагарину. Из надземных частей растения *H. dubium* Eug. Kor. выделено 3 новых алкалоида: дубинин $C_{16}H_{17}O_5N$ (**I**), дубинидин $C_{13}H_{17}O_4N$ (**II**) и дубамин $C_{14}H_9O_2N$ (**III**); последний содержит метилендиоксигруппу. При нагревании с конц. HCl из **III** получен аминофенол (**IV**), который, повидимому, идентичен 3,4-диоксиакридину. Отсюда **III** является 3,4-метилендиоксиакридином. 40 *кг* листьев *H. dubium* смачивали водн. р-ром NH_3 и экстрагировали дихлорэтаном, выделено 0,21% суммы алкалоидов. Из эфирной фракции получено 20 *г* **I**, т. пл. 185—186° (из сп.), $[\alpha]_D$ — 73,1° (*c* 0,864; ацетон). **I** содержит 1 OCH_3, 1 OH-, 1 CH_2O_2-группы; нитрат, т. пл. 148—150° (из ацетона); хлоргидрат, т. пл. 170—171° (воды); подметилат, т. пл. 211—212° (из CH_3OH). 60 *г* алкалоидов из хлороформной фракции растирали с 100 *мл* CH_3OH, отделяли 3 *г* **I**. Из оснований из маточного р-ра получали хлоргидраты прибавлением 5%-ного р-ра HCl. Основания, выделенные из хлоргидратов, экстрагировали кипящим петр. эфиром (5 раз по 100 *мл*) (экстракт А). Из нерастворившегося остатка (12 *г*) получен **II**, т. пл. 132—133° (из ацетона). **II** содержит 1 OCH_3- и 1 CH_2O_2-группы; хлоргидрат, т. пл. 195—196° (из воды); нитрат, т. пл. 176—177° (из ацетона); пикрат, т. пл. 155—156° (из сп.); иодметилат, т. пл. 153—154° (из воды). Из экстракта А выделен **III**, т. пл. 96—97° (из CH_3OH); хлоргидрат, т. пл. 201—202° (из воды); нитрат, т. пл. 157—158° (из CH_3OH). 0,6 *г* хлоргидрата **III**, 1 *г* флороглюцина, 15 *мл* конц. HCl нагревали в запаянной трубке при 140—150° 4 часа, получено 0,5 *г* **IV**, т. пл. 212—214° (из хлф.). К р-ру 0,1 *г* **IV** в 25 *мл* абс. эфира прибавили эфирный р-р CH_2N_2; диметиловый эфир, т. пл. 188—189° (из сп.), пикрат, 217—218°. Т. П.

25811. Микобактин. Фактор роста *Mycobacterium johnei*. **Часть III. Расщепление и изучение строения.** **Сноу** (Mycobactin. A growth factor for *Mycobacterium johnei*. Part III. Degradation and tentative structure. Snow G. A.), J. Chem. Soc., 1954, Dec., 4080—4093 (англ.)

Микобактин (**I**) — фактор роста *Mycobacterium johnei*, выделенный из *Myco phlei* (вероятная ф-ла $C_{47}H_{75}O_{10}N_5$) при слабой щел. обработке (ср. часть II, РЖХимБх, 1956, 2369) дает два продукта: растворимый в воде кристаллич. нейтр. продукт и растворимый в эфире кислый продукт, соответственно названные «кобактин» (**II**) и «микобактиновая к-та» (**III**). Природа **II** и **III** подтверждается ранее проведенным (см. ссылку выше) кислотным гидролизом **I**. Предлагаемое строение **II**: $C_2H_5CH(OR)CH(CH_3) — CONHCH(CH_2)_4-N(OR')CO$, где R = R′ = H, подтверждается тем, что гидролиз **II** дает 2-амино-6-оксиаминогексановую к-ту (**IV**) и оптически активную (—)-3-окси-2-метилпентановую к-ту (**V**); удалением OH-группы с последующим восстановлением получен левовращающий анилид, идентифицированный по ИК-спектру как 2-метилпентаноанилид; окисление **V** $H_2Cr_2O_7$ освобождает CO_2 и дает диэтилкетон, идентифицированный как динитрофенилгидразон, т. пл. 155—156°. Это подтверждает для к-ты ф-лу **V**. Конфигурация асимметрич. β-углеродного атома не была определена; исследованы производные **II**: O-метильное, O-ацетильное (R = H, R′ = CH_3 или CH_3CO) и O-ацетил-O-метильное (R = CH_3CO, R′ = CH_3). **II** образован из **IV** и **V** с выделением 2 молекул воды. Слабо кислотным гидролизом (0,1 н. HCl ~100°, 6 час.) оказалось возможным раскрыть кольцо **II** без разрыва амидной связи; полученный продукт $C_{12}H_{24}O_5N_2$ назван «кобактинином» (т. пл. 174—175,5°); он обладает восстановительными свойствами, не дает р-ции с нингидрином и с $FeCl_3$, показывает слабо кислую р-цию; электрометрич. титрование показывает наличие COOH-группы и очень слабой основной (вероятно, оксиамино-) группы; эти свойства согласуются с ф-лой $C_2H_5CH(OH)CH(CH_3)CONHCH(COOH)(CH_2)_4NHOH$. **III**—смолообразное в-во, не полученное в чистом виде; гидролиз его привел к октадециленовой-2 к-те (**VI**), *м*-крезолу (образовавшемуся из 2-окси-6-метилбензойной к-ты (**VII**)), и идентифицированному бумажной хроматографией серину (**VIII**) и **IV**; эквивалентн вес, определенный прямым и обратным титрованием, варьирует в пределах 650—900; вероятная ф-ла $C_{35}H_{55}O_7N_3$ выведена на основании предположения, что расщепление **I** на **II** и **III** является гидролизом с присоединением 1 молекулы воды. Образованием хлоргидрата доказано наличие основной группы; ацетильное производное, как и сама **III**, дает желтое окрашивание с диазотированной сульфаниловой к-той и окрашивание с $FeCl_3$; это, а также исследование их спектров, подтверждает наличие в **III** свободной фенольной группы и группы, обладающей свойствами гидроксамовой к-ты (**IX**). На основании исследования продуктов гидролиза, спектров **III**, ее хлоргидрата и Cu-комплекса автор делает вывод о наличии бензоидного остатка в виде **VII** и о прямой связи последней с остатком **VIII**. Кроме того, спектры **I** и **III** говорят о возможном наличии в **I** оксазолинового кольца, где C=N-связь сопряжена с бензольным ядром. На основании изложенного делается предположение о структуре **III**; три остатка: 4-карбоксил-2-(2-окси-6-метилфенил)-оксазолин, **IV** и **VI** должны быть соединены, чтобы удовлетворить следующим условиям: одна из трех COOH-групп должна быть свободной, остальные связаны; NH_2-группа связана; фенольная группа свободна; оксиаминогруппа связана с COOH с образованием **IX**. Если **VI** находилась в виде ненасыщ. остатка в **I**, она связана с COOH. Оксазолиновый остаток, повидимому, также связан с COOH.

Простейшие возможные структуры, отвечающие этим условиям, являются ф-лы: *o*-$CH_3C_6H_3$(OH-*o*)—C = N-CH(CH_2O)CONHCH(COOR′) $(CH_2)_4$N(OR)COCH = CH-$(CH_2)_{14}CH_3$ (**IIIa**), *o*-$CH_3C_6H_3$(OH-*o*) — C = NCH(CH_2O-CON(OR)$(CH_2)_4$CH(COOR″)NHCO — CH=CH$(CH_2)_{14}CH_3$ (**IIIб**) (где R = R″ = H). Комбинация структур, предложенных для **II** и **III**, приводит к **Ia** = **IIIa** и к **Iб** = **IIIб** (R=R′=H), где R″=—CH-(C_2H_5)CH(CH_3)CONH CHCH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$N(OR″)CO, как к двум возможным структурам **I**. Р-р 5 *г* **I** в 100 *мл* CH_3OH быстро охладили, прибавили 100 *мл* 1 н. NaOH и поставили на 45 мин. при ~0°; прибавили при помешивании 100 *мл* 1 н H_2SO_4; выделившийся вязкий осадок разбавили 100 *мл* воды и растворили в эфире (3 × 250 *мл*); эфирный экстракт промыли водой (2×5 *мл*) и упарили; в остатке 3,77 *г* сырой **III** в виде желтой прозрачной смолы (хлоргидрат, т. пл. 96—98°); водн. слой упарили в вакууме досуха; остаток обработали спиртом (3 × 70 *мл*), фильтрат упарили, растворили в 30 *мл* спирта и вновь упарили; получено 0,80 *г* чистого **II**, т. пл. 152,5—153° (здесь и далее испр. из этилметилкетона), $[\alpha]_D^{20}$ — 46,1 ± 0,5° (*c* 4,9; CH_3OH). 2 *г* **I** в 40 *мл* $CHCl_3$ взбалтывали 40 мин. с 20 *мл* 1 н. NaOH при ~0°; эмульсию разделили центрифугированием при 0°; водн. слой подкислили 5 *мл* 5 н. HCl и экстрагировали C_6H_6, вытяжку промыли водой, которую отогнали с частью C_6H_6; р-р разбавили до 100 *мл* сухим C_6H_6 и высушили вымораживанием, получено 1,35 *г* **III** в виде белого порошка, принявшего вязкую консистенцию при ~20°. **III** переведена в Cu-комплекс (см. ниже). Из 0,5 *г* Cu-комплекса в 20 *мл* $CHCl_3$ при действии Cu осадили H_2S, прибавили 40 *мл* CH_3OH, отфильтровали от CuS, упарили в вакууме и выделили 0,4 *г* бесцветного **III**. 1 *г* **I** обработали NaOH, как описано выше; фракцию, содержащую **III**, экстрагировали в мягких условиях, немедленно растворили в 10 *мл* спирта и прилили медленно к р-ру 0,6 *г* ацетата Cu в 30 *мл* спирта; осадок отцентрифугировали, промыли спиртом и эфиром, получено 0,45 *г* Cu-комплекса $C_{35}H_{51}O_7N_3Cu_2 \cdot 2H_2O$. Из 0,3 *г* **II**, 0,8 *мл* $(CH_3)_2SO_4$, 1,6 *мл* 5,5 н. NaOH в 4,5 *мл* CH_3OH при 55—60° получили **II** (R = H, R′ = CH_3), выход 0,12 *г*, т. пл. 172,5° (из этилацетата), который с $(CH_3CO)_2O$ и CH_3COONa (100°, 2 часа) дает O-ацетил-O-метил-**II**, т. пл. 156,5—157° (из лигр.). Из **II** $(CH_3CO)_2O$ в пиридине (~0°, 30 мин.) получили O-ацетил-**II**, т. пл. 128—128,5° (из лигр.). После кипячения (8 час.) **II** с 5 н. HCl выделили **V**, т. кип. 90—100° (баня) 0,1 *мм*, $[\alpha]_D^{25}$ —14,8° (*c* 4,3; в CH_3OH), *n*-бромфенациловый эфир, т. пл. 88,5—90° (из петр. эф.), $[\alpha]_D^{18}$ —15° (*c* 2,5; CH_3OH). (—)-2-метилпентаноанилид (**X**), т. пл. 89,5—90,5°, $[\alpha]_D^{18}$ — 19° (*c* 2,7; CH_3OH), для идентификации сравнили с изомерными анилидами, приготовленными из замещ. малоновых к-т. (±)-2-метилпентаноанилид, т. пл. 94,5—95°, ИК-спектр идентичен с **X**. (±)-3-метилпентаноанилид, т. пл. 84—85,5°, и (±)-2-метилизопентаноанилид, т. пл. 76—76,5°. ИК-спектры двух последних в-в отличаются от спектра **X**. Приготовленный по методу Астахова и Реформатского (ЖРФХО, 1901, **33**, 209) *n*-бромфенациловый эфир 3-окси-2-метилпентановой к-ты, т. пл. 62,5—63°, отличается по ИК-спектру от эфира **V**. Гидролизом O-метил-**II** (кипячение 8 час. с 5 н. HCl) получили ди-5-нитробарбитурат 2-амино-6-метоксиаминогексановой к-ты, пластинки. При метилировании **I** CH_3J или CH_2N_2 (4 *экв*) получили частично метилированный **I**, некристаллич. порошок, т. пл. 144—144,5°. N-2′-оксиэтилсалициламид превратили в 2-*o*-оксифенилоксазолин [т. кип. 87—89°/22 *мм*, т. пл. 39—40° (из петр. эф.)] методом, подобным описанному ранее (Pfister и др., J. Amer. Chem. Soc., 1949, **71**, 1101). Р-ция метилового эфира 2-окси-6-метилбензойной к-ты с этаноламином привела к 2-окси-N-2′-оксиэтил-6-метилбензамиду, т. пл. 139,5—140° (из ацетона), который превратили сначала в хлоргидрат 2-(2-окси-6-метилфенил)-оксазолина, т. пл. 121,5—122°, а затем возгонкой в вакууме в основание, т. пл. 102—102,5° (из петр. эф.). 10 *г* стеароилхлорида в 10 *мл* C_6H_6 встряхивали 1,5 часа с р-ром 9,5 *г* N-этилгидроксиламинооксалата в 88 *мл* 1 н. NaOH, получили N-этилстеарогидроксамовую к-ту, т. пл. 73,5—74°. Аналогично получена N-этилоктадецен-2-гидроксамовая к-та, т. пл. 67,5° (из ацетона). 0,5 **I** в 15 *мл* теплого бутанола смешали с р-ром 0,5 *г* гидрата $AlCl_3$ в 3 *мл* спирта, промыли водой и упарили в вакууме, получили микобактин Al, т. пл. 211—213° (из сп., при 20°.). Д. Л.

25812. Синтез витамина K_1. Хершман, Миллер, Уэндлер (The synthesis of vitamin K_1. Herschmann Ralph, Miller Richard, Wendler N. L.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 18, 4592—4594 (англ.)

Целью работы являлось повышение выхода витамина K_1 (**I**) при получении его по методу Физера (J. Amer. Chem. Soc., 1939, **61**, 2559, 3467). Замена исходного 2-метил-1,4-нафтогидрохинона (**II**) на его 1-ацетат (**III**) снижает образование побочного 2-метил-2-фитил-2,3-дигидронафтохинона (**IV**). Установлено, что при обработке фитола (**V**) $H_2C_2O_4$ при 75 и 100° образуется фитилоксалат (**VI**), а фитадиен (**VII**), являющийся по литературным данным (Karrer и сотр. Helv. chim. acta, 1944, **27**, 317) продуктом этой р-ции, образуется в результате расщепления **VI** при перегонке. В качестве катализаторов при получении **I** исследованы $KHSO_4$, $H_2C_2O_4$, катионообменная смола дуолит C-60 (**VIII**) и $BF_3 \cdot (OC_2H_5)_3$ (**IX**); последний оказался наилучшим. Смесь 1,481 *г* **V**, 12,06 *г* **III**, 3,02 *г* $KHSO_4$ и 15 *мл* диоксана (**X**) нагревают 80 мин. при 76°, охлаждают и фильтруют. Полученный при упаривании фильтрата остаток обрабатывают петр. эфиром и выделяют обратно 10,48 *г* **III**, т. пл. 125—127°; маточный р-р экстрагируют разб. р-ром KOH (если маточный р-р подкислить CH_3COOH, то образуется **II**) и затем смесью 27 *мл* щелочи Клайзена (**XI**) (35 *г* KOH в 25 *мл* воды разбавленн. CH_3OH до 100 *мл*) и 3 *мл* р-ра $Na_2S_2O_4$. Щел. р-р встряхивают с 20 *мл* петр. эфира и затем со смесью 100 *мл* эфира и 150 *мл* 3%-ного р-ра $Na_2S_2O_4$. Эфирный р-р промывают, сушат, упаривают до небольшого объема в вакууме, полученный эфирный р-р дигидровитамина K_1 встряхивают 40 мин. со смесью $MgSO_4$ и Ag_2O и выделяют **I**, выход 51%, $\lambda_{макс}$ соответствует литературным данным (после хроматографирования). Нерастворимая в **XI** фракция представляет собой главным образом **VII** и не содержит **IV**, что подтверждено ИК- и УФ-спектрами, характерными для диена. В аналогичных условиях применение $H_2C_2O_4$ или **VIII** дало низкий выход **I**. Р-р 1,481 *г* **V** в 4 *мл* **X** прибавляют за 30 мин. при 50° к смеси 10,9 *г* **III**, 0,27 *г* 47%-ного **IX** и 10 *мл* **X**, продолжают перемешивание при 50° еще 25 мин. и после вышеописанной обработки выделяют **I**, выход 66,5%. Смесь 10 *г* **II**, 3,02 *г* $KHSO_4$, 1,483 *г* **V** и 16 *мл* **X** нагревают при 76° 80 мин. и после обычной обработки получают **II**, выход 8,42 *г*, и **I**, выход 42%, а также смесь **IV** с **VII**, выход 0,997 *г*; приведены данные УФ-спектров полученных продуктов. Смесь 1 *г* **V**, 0,675 *г* $H_2C_2O_4$ и 10,1 *мл* **X** нагревают 40 час. при 75° и выделяют **VI**; при омылении (2,5 н. NaOH, 20°) получают **V**. Аналогичные результаты получены при нагревании смеси **V** и $H_2C_2O_4$ в **X** при 100°, 4 часа. При перегонке 4,62 *г* **VI** в вакууме на колонке Вигрэ выделен **VII**, выход 1,87 *г*. Смесь 1,994 *г* **VI**, 6,18 *г*

II, 1,24 *г* $H_2C_2O_4$ и 18,6 *мл* X нагревают 36 час. при 76° и после обработки, аналогичной описанной выше, получают I, выход 0,626 *г*. М. Б.

25813. Изучение противораковых соединений. V. 6,7-диметил-9-[1′-(5′-дезокси-D-рибитил)]-изоаллоксазин. Шанк, Лавинь, Фолкерс (Studies on carcinolytic compounds. V. 6,7-Dimethyl-9-[1′-(5′-desoxy-D-ribityl)] isoalloxazine. Shunk Clifford H., Lavigne Joe B., Folkers Karl.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 8, 2210—2212 (англ.)

Синтезирован аналог рибофлавина — 5′-дезоксирибофлавин (6,7-диметил-9-[1′-(5′-дезокси-D-рибитил)]-изоаллоксазин) (I) конденсацией 5′-дезокси-D-рибозы (II) с 3,4-ксилидином и последующим восстановлением в N-(5′-дезокси-D-рибитил)-3,4-диметиланилин (III). Р-цией III с диазотированным анилином получают N-(5′-дезокси-D-рибитил)-2-фенилазо-4,5-диметиланилин (IV), который с барбитуровой к-той (V) дает I, последний не заменяет рибофлавин, но является его ингибитором для *Lactobacillus casei*. I малоактивен при рассасывании лимфосаркомы мышей (безрибофлавиновая диета). К 204 *г* метил-2,3-изопропилиден-D-рибофуранозида в 250 *мл* пиридина прибавляют р-р 286 *г* *n*-$C_7H_7SO_2Cl$ в $CHCl_3$, охлажд. льдом, оставляют на ~12 час. (~20°), нагревают (1 час, 100°), охлаждают, прибавляют 35 *мл* воды, через 1 час $CHCl_3$-слой промывают холодной 0,1 н. H_2SO_4, водой, разб. NaOH и водой, р-ритель отгоняют в вакууме; сироп растворяют в 500 *мл* спирта и охлаждают, выход метил-2,3-изопропилиден-5-*n*-тозил-D-рибофуранозида (VI) 163 *г*. Метил-2,3-изопропилиден-5-иод-D-рибофуранозид (VII) получают из VI с NaJ в ацетоне. 10 *г* VII в 100 *мл* CH_3OH и 14,4 *мл* 2,5 н. NaOH гидрируют (~20°) с 0,1 *г* PtO_2, нейтрализуют CO_2, отгоняют до т-ры 72°; остаток извлекают $CHCl_3$, выход метил-2,3-изопропилиден-5-дезокси-D-рибофуранозида (VIII) 5 *г* (масло), т. кип. 66°/9 *мм*, $[\alpha]_D^{23}$ —109° (*с* 2; абс. сп.). 15,9 *г* IX в 90 *мл* CH_3OH и 40 *мл* 0,4 н. H_2SO_4 кипятят 3 часа, нейтрализуют $BaCO_3$, выход метил-5-дезокси-D-рибофуранозида (IX) 8,2 *г*, т. кип. 83—88°/0,3 *мм*, $[\alpha]_D^{23}$ —76° (*с* 2; абс. сп.). 5,5 *г* IX в 50 *мл* 0,4 н. H_2SO_4 нагревают (90°, 1,5 часа), выход II 94%, $[\alpha]_D^{23}$ + 11° (*с* 4; вода). При получении II из VII без выделения VIII и IX, выход II 88%; фенилозазон II, т. пл. 175—177°, $[\alpha]_D^{23}$ —61° (*с* 2; сп.-пиридин; 3 : 2). Из 2,8 *г* 3,4-диметиланилина и 2,48 *г* II в спирте (3 часа, ~20°, затем 18 час., 5°) получен N-(5′-дезокси-D-рибозил)-3,4-диметиланилин (X), выход 58%, т. пл. 135—136°, $[\alpha]_D^{23}$ + 95° (*с* 2; пиридин). 7,98 *г* X в 550 *мл* CH_3OH гидрируют с 0,25 *г* PtO_2 (~20°, 3 *ат*, 15 час.), выход III 53%, т. пл. 146—148° (из *изо*-C_3H_7OH), $[\alpha]_D^{23}$ —37° (*с* 0,4; пиридин). К суспензии 4,3 *г* III в 40 *мл* воды с 6,1 *мл* 12 н. HCl и 6,06 *г* CH_3COONa, охлажд. до — 5°, прибавляют р-р диазотированного анилина (из 2,13 *г* анилина), через 3 часа нагревают, до 20°, прибавляют р-р 5,72 *г* CH_3COONa в 50 *мл* воды (pH 3—3,5), через 14 час. выделяют IV, выход 81%, т. пл. 174—176°. Смесь 4,98 *г* IV, 3,05 *г* V, 43 *мл* C_4H_9OH и 8 *мл* CH_3COOH, кипятят 2,25 часа, охлаждают льдом, осадок I промывают C_4H_9OH, водой (80°), CH_3OH, выход 57%, т. пл. 283—285° (разл., из 6 н. HCl, осаждением кипящей водой), $[\alpha]_D^{23}$ + 60° (*с* 1; 6 н. HCl). Приведены данные УФ-спектра I. К. У.

25814. Химическое изучение вызывающего зоб фактора шрота из рапсовых семян. Рацишевский, Спенсер, Тревой (Chemical studies of a goitrogenic factor in rapeseed oilmeal. Raciszewski Z. M., Spencer E. Y., Trevoy L. W.), Canad. J. Technol., 1955, **33**, № 3, 129—133 (англ.)

l-5-винил-2-тиооксазолидон (I) (Astwood и др., J. Biol. Chem., 1949, **181**, 121), найденный в семенах рапса и вызывающий у крыс увеличение щитовидной железы и задержку роста, содержится в шроте (после удаления масла) в кол-ве 2,4— 4,2 *г/кг* (спектрофотометрич. определения) после ферментативного гидролиза вытяжкой из листьев рапса). Из 3 *кг* шрота выделено 0,45 *г* I. Синтез I. Смесь 1-хлорбутен-3-ола-2 и 2 хлорбутен-3-ола-1 (из бутадиена и $Ca(OCl)_2$, выход 37%, т. кип. 60—80°/30 *мм*) при действии 50%-ного р-ра NaOH превращается в 3,4-окись бутена-1 (II), выход 74%, т. кип. 64—65°. Аммонолизом II получают смесь 1-аминобутен-3-ола-2 (III) и 2-аминобутен-3-ола-1, разделяемую кристаллизацией соответствующих кислых оксалатов разложением $Ba(OH)_2$. Добавление при перегонке 0,5% пирогаллола повышает выход III до 84%. Разделение рацемата III и превращение *l* изомера III в I происходит по Эттлингеру (J. Amer. Chem. Soc., 1950, **72**, 4792) с добавлением 0,5% хинона при очистке. Определение I в водн. р-ре — спектрофотометрически после прибавления р-ра $NaHCO_3$ и реактива Гроте (J. Biol. Chem., 1931, 93, 24) при $\lambda_{макс}$ 620 *мμ*. После нагревания водн. р-ра рацемич. I (100°, 4 часа) остается 90% I, после аналогичного нагревания р-ра в 1 н. HCl — лишь 30% I. Приведены данные УФ- и ИК-спектров I. К. У.

25815. Частичный синтез *транс*-витамина D_2 с помощью реакции Виттига. Инхоффен, Кат, Брюкнер (Partialsynthese einer «*trans*»-Vitamin D_2 Verbindung mit Hilfe der Reaktion von Wittig. Inhoffen H. H., Kath J. F., Brückner K.), Angew. Chemie, 1955, **67**, № 9/10, 276 (нем.)

Из синтезированного ранее (см. РЖХим, 1955, 34592) кетона (I) получен тетрагидропираниловый эфир 5,6-*транс*-витамина D_2 (II). Тетрагидропираниловый эфир I переводят обработкой $(C_6H_5)_3P{=}CH_2$ (см. РЖХим, 1955, 34535), в продукт, из которого хроматографированием выделен II. *транс*-Конфигурация 5,6-двойной связи в II доказана на основании УФ-спектра: $\lambda_{макс}$ 272 *мμ* (ε 20000); ИК-спектр 885 *см*$^{-1}$. Сделан вывод, что и в I 5,6-двойная связь обладает *транс*-конфигурацией. Гидролиз II в мягких условиях приводит к перегруппировке лабильной триеновой системы. При этом II переходит в изовитамин D_2 (III), $\lambda_{макс}$ 287 *мμ*. Г. С.

25816. Стереохимия кальциферола и прекальциферола. Зондхеймер, Уилер (The stereochemistry of calciferol and precalciferol. Sondheimer Franz, Wheeler Owen H.), Chemistry and Industry, 1955, № 25, 714—716 (англ.)

На основании изучения УФ-спектров и сравнения литературных данных авторы предлагают для кальциферола (витамина D_2) и прекальциферола соответственно структуры (I) и (II). УФ-спектры ($\lambda_{макс}$ в *мμ*, ε): 1,2-диметиленциклогексан, 220 (10050); 2,3-диметилбутадиен (в гексане), 225 (10400); I, 265 (18200); II, 265 (9800); изовитамин D_2, 287 (44100). Г. С.

25817. Исследование производных пенициллина III. Новый синтез 2-диэтиламиноэтилового эфира 4-аминосалициловой кислоты (2-оксипрокаина) и ее пенициллиновой соли. Танака, Асами (Studies on the derivatives of penicillin (III). A new synthesis of

2-diethylaminoethyl-4-aminosalicylate (2-hydroxyprocaine) and its penicillin salt. Tanaka Yutaka G., Asami Yoshiyuki), J. Scient. Res. Inst., 1954, 48, Dec., 287—294 (англ.)

В связи с данными о применении «паратебина» (комбинированного препарата монохлоргидрата 2-диэтиламиноэтилового эфира 4-аминосалициловой к-ты (I—к-та) с пенициллином G) для химиотерапии туберкулеза (Grimme W., Arzneimittel-Forsch., 1951, **1**, 326) разработаны новый синтез I и метод получения бензилпенициллиновой соли I (II) из 4-аминосалициловой к-ты (III). Сульфат **III** превращают этерификацией 2-хлорэтанолом (**IV**) в среде конц. H_2SO_4 в 2-хлорэтиловый эфир **III** (**V**), образующий **I** при обработке диэтиламином. К р-ру 422 *г* Na-соли **III** в 2 *л* воды добавляют 2 *л* 2 н. H_2SO_4, смесь выдерживают 10 час. при 20°, выпадает сульфат **III**, выход 93%, т. разл. 230—231°. При т-ре >50° в водн. р-ре сульфат **III** декарбоксилируется, превращаясь в сульфат 2-аминофенола, т. пл. 152°. К 1200 *г* **IV** добавляют 202 *г* сульфата **III** (перемешивание, защита от влаги), охлаждают до 15°, добавляют 500 *г* конц. H_2SO_4 (55—60°) и нагревают смесь 3 часа при 97—100°, охлаждают до 20°, отделяют ~440 *г* избыточного **IV**, выливают смесь на лед и выделяют сульфат **V**, т. разл. 176° (из CH_3OH), при нейтр-ции которого (2 н. Na_2CO_3) получают **V**, выход 81%, т. пл. 122° (из бзл.). 172,5 *г* **V** и 146 *г* $NH(CH_3)_2$ нагревают 5 час. при 80° и 9 час. на кипящей водяной бане, добавляют 400 *мл* 3 н. HCl, фильтруют, фильтрат доводят до pH 10, экстрагируют эфиром при 0°. Из экстракта после подкисления выделяют моносульфат **I**, выход 68%, т. раз. 197—198°, $\lambda_{макс}$ 305 *мμ*, ε 1131, обладает обезболивающим действием и флуоресцирует в УФ-свете. Цветные р-ции: с $FeCl_3$ красная; с β-нафтолом желтая. При испытании на токсичность на мышах средняя летальная доза сульфата **I** составляет 39,8 *мг/кг* (внутривенно); монохлоргидрат **I**, т. разл. 155° (из $CH_3OH+C_4H_9OH$ или *изо*-C_3H_7OH); мононитрат **I**, т. пл. 64—65° (из этилацетата). Р-р 6 *г* моносульфата **I** в 50 *мл* воды добавляют к р-ру 9 *г* N-этилпиперидинпенициллина в 70 *мл* воды, pH р-ра доводят с Na_2CO_3 до 7,0—7,2, выдерживают его при охлаждении 5 час., получают **II**, выход 12,3 *г*, т. разл. 115—115,5° (из ацетона), содержит 1,010 *ед/мг*, флуоресцирует в УФ-свете, дает красную окраску с $FeCl_3$. При получении **II** из хлоргидрата **I** выход **II** составляет 70,1%. При испытании на мышах средняя летальная доза **II** 95,5 *мг/кг*. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 51913.

Л. Б.

25818. Смешанные соли дигидрострептомицина. Богерт, Соломонс (Complex salts of dihydrostreptomycin. Bogert V. V., Solomons J. A.), J. Amer. Chem. Soc., 1953, **75**, № 10, 2355—2356 (англ.)

Добавлением соответствующих анионов (в виде Na- или K-солей) к конц. р-ру обычных солей дигидрострептомицина (I) получено более 30 кристаллич. смешанных солей (СС) I. К р-рам (~650 *мг/мл*) I·3 HCl, I·3 HBr, I·3 HJ, I·1,5 H_2SO_4, I·3 HNO_3 добавляли анионы (1 или более эквивалентов) Cl^-, Br^-, J^-, ClO_3^-, BrO_3^-, JO_3^-, ClO_4^-, NO_3^-, NO_2^-, SO_3^{2-}, SO_4^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, $S_2O_4^{2-}$, CNS^-, $C_2O_4^{2-}$. $(NH_4)_2SO_4$ (II) в конц-иях до ≈ 10% увеличивает, а свыше 10% уменьшает растворимость (РТ) I·HJ·H_2SO_4 (**III**); NaJ до ≈ 5% значительно уменьшает, а с ≈ 20% постепенно увеличивает РТ. **II** и NaJ при совместном присутствии значительно сильнее уменьшают РТ **III**, чем эквивалентное кол-во каждой из этих солей. NaCl увеличивает РТ **III** с ≈ 100 *мг/мл* до 130, 150 и 170 *мг/мл* соответственно при конц-иях 5, 10 и 20%. СС I охарактеризованы следующими данными (приведены соответственно активность против *K. pneumonie* в γ/*мг*, $[\alpha]_D^{25}$ (*с* 1, вода), РТ в воде в *мг/мл*): I·HCl·H_2SO_4, 770,—91,3°, >490; I·HBr·H_2SO_4 (**IV**), 795,—88°,—; **III**, 745 (теоретически 725),—78,5°, ≈ 100; I·HNO_3·H_2SO_4, 800,—86,1° > 380; I·HNO_2·H_2SO_4, 775,—86,5°, 260; I·HJ·H_2SO_3, 770,—79°, 90; I·HBr·$H_2S_2O_3$, 765,—79,9°, 300; I·HNO_3·$H_2S_2O_3$, 795,—81,5°, 450; I·HJ·$H_2C_2O_4$, 770, —77,4° > 390; I·2HNO_3·HCNS, 770,—78,4°, >390. Образование кристаллич. СС **I** может быть использовано для очистки **I**. Для получения **IV** к р-ру 14,6 *г* сульфата I в 14 *мл* воды добавляют р-р 4,0 *г* NaBr в 5 *мл* воды и смесь оставляют стоять на несколько часов. Кристаллы **IV** промывают холодной водой (выход 10,1 *г*) и растворяют в 36 *мл* воды при 80°, отфильтрованный р-р упаривают под вакуумом до образования кристаллов **IV**, которые сушат в вакууме при ~20°, затем 48 час. при 78°; выход 6,9 *г*. Для выделения **III** из р-ров сырого стрептомицина (**V**) р-р, содержащий 400 *мг/мл* хлоргидрата **V**, гидрируют над скелетным Ni при ~70 *ат* и 75°, к 100 *г* полученного р-ра добавляют 13 *г* Na_2SO_4, фильтруют, к фильтрату добавляют 14 *г* NaJ и смесь размешивают 48 час.; **III** промывают небольшим колвом ледяной воды (выход 25,7 *г*, активность 655 γ/*мг*); из промывных жидкостей выделено еще 6,1 *г* **III**, имеющего активность 405 γ/*мг* (56% чистоты). **III** очищен растворением в теплой воде и упариванием в вакууме.

В. Д.

25819. Магнамицин. IV. Микаминоза, аминосахар из магнамицина. Хохстейн, Регна (Magnamycin. IV. Mycaminose, an aminosugar from magnamycin. Hochstein F. A., Regna Peter P.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 12, 3353—3355 (англ.)

Ранее было показано, что микаминоза (I), один из продуктов кислотного гидролиза антибиотиков магнамицина и магнамицина B, представляет собой диметиламинометилпентозу. Методами окисления HJO_4 и изучения скоростей дезаминирования I и полученной при ее окислении диметиламинометилтетрозы $C_7H_{15}NO_2$ (II) установлено, что I является 3-диметиламино-5-метилпентозой. При окислении I одним *экв.* HJO_4 (48 час., ~20°) образуется **II**, т. пл. 178,5—179,5° (разл.; из сп.-эф.), $[\alpha]_D^{25}$ —33° (5%, вода, через 24 часа), и HCOOH. Образование последней, наряду с качеств. р-циями, свидетельствует о наличии в молекуле **I** концевой группы CHOHCHO (положения 1 и 2). Дальнейшее окисление **II** HJO_4 (кипячение, 1 час) приводит к CH_3CHO, что, наряду с положительной иодоформной пробой, указывает на присутствие группы $CH_3CHOHC(OH)<$ (положения 4, 5 и 6). Так как при окислении **I** HJO_4 не образуется HCHO, **I** не содержит групп CH_2OH и, следовательно, имеет нормальное строение углеродного скелета. **I** легко дезаминируется NaOH (на 50% при 50°, 30 мин., 3 н. спирт. NaOH), что характерно для β-аминоальдегидов. **II** дезаминируется в 40 раз медленнее. **I** окисляется фелинговой жидкостью с нормальной скоростью, **II** — очень медленно. Это возможно лишь в случае, если **I** является β-аминоальдегидом. **I** и **II** находятся в полуацетальной форме, так как ИК-спектры их не показывают присутствия CO-группы. **I** получают из хлоргидрата (**III**) (т. пл. 115—116°, $[\alpha]_D^{25}$ + 31° (*с* 1; в воде, через 24 часа)) с низким выходом путем экстракции щел. р-ра **III** (pH 10,5) этилацетатом при 0°, т. кип. 150°/0,02 *мм*. Для работы применяют **III**. Метилмикаминозид получают метилированием **III** CH_3OH в присутствии HCl, т. пл. 65—75°. Чистый изомер получают перекристаллизацией из лигроина (6 раз) и последующей возгонкой при 100°/0,3 *мм*, т. пл. 126—126,5°, $[\alpha]_D^{25}$ —39° (в воде, через

5 час.), pK_b 8,2. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1954, 46387. С. П.

25820. Об активированных эфирах. 1. Активированные эфиры гиппуровой кислоты и их реакции с бензиламином. Швицер, Изелин, Фёйрер (Über aktivierte Ester. I. Aktivierte Ester der Hippursäure und ihre Umsetzungen mit Benzylamin. Schwyzer R., Iselin B., Feurer M.), Helv. chim. acta, 1955, **38**, № 1, 69—79 (нем.)

В качестве агентов ацилирования аминов, аминокислот и пептидов предложено использовать следующие активированные эфиры гиппуровой к-ты: цианметиловый эфир (**I**), карбэтоксиметиловый (**II**), дикарбэтоксиметиловый (**III**), метоксиметиловый (**IV**), ацетониловый (**V**), *n*-нитробензиловый (**VI**), β-диэтиламиноэтиловый (**VII**), бромметилат β-диэтиламиноэтилового эфира (**VIII**). Наиболее активен **I**. Изучено взаимодействие этих эфиров с бензиламином (**IX**). Введение отрицательного заместителя облегчает аминолиз и увеличивает скорость р-ции. При кипячении 0,02 моля гиппуровой к-ты (**X**), 0,03 моля триэтиламина (**XI**) и 0,03 моля $ClCH_2CN$ в 30 *мл* этилацетата (3 часа) получено 80% **I**, т. пл. 99—100° (из ацетона). Аналогично получают и другие эфиры (указаны время кипячения, выход в %, т. пл. в °C): **II**, 0,5 часа, 82, 70—71 (из сп.); **IV**, 1 час, 67, 136—138° (0,01 *мм*); **V**, 5 час, 72, 97—98 (из сп.); **VI**, 15 час, 82, 134—135 (и сп.), и **VIII**, 6 час, 6,32 *г*,— . К р-ру 0,02 моля **X** и 0,02 моля **XI** в 5 *мл* этилацетата при кипячении (1,5 часа) прибавляют 0,02 моля $BrCH(COOC_2H_5)_2$ в 5 *мл* этилацетата. Кипятят еще 1,5 часа, охлаждают до 0° (1 час), промывают фильтрат разб. HCl, бикарбонатом и водой и перегоняют в вакууме; выход **III** 70%, т. кип. 190—193°/1 *мм*. Взаимодействием 0,005 моля **I** с 0,005 моля **IX** в 10 *мл* этилацетата (24°, 30 мин.)получен бензиламид гиппуровой к-ты (**XII**),выход 82%, т. пл. 157—158° (из сп.) с двойным кол-вом**IX**, выход **XII** 96%.Аналогично реагируют с **IX** активированные эфиры **II**—**VI**. Добавлением к р-ру 0,005 моля неочищ.**VIII** в 10 *мл*·воды (или спирта), 0,01 моля **IX** при ~20° 18 час.получен **XII**, выход 41%, т. пл. 156—158° (из воды), 153—157° (из сп.). С. Г.

25821. Об активированных эфирах. II. Синтез активированных эфиров производных аминокислот. Швицер, Фёйрер, Изелин, Кеги (Über aktivierte Ester. II. Synthese aktivierter Ester von Aminosäure-Derivaten. Schwyzer R., Feurer M., Iselin B., Kägi H.), Helv. chim. acta, 1955, **38**, № 1, 80—83 (нем.)

Предложены два способа получения цианметиловых эфиров аминокислот взаимодействием с хлорацетонитрилом (**I**): а) в р-ре этилацетата, б) в избытке **I**. 0,02 моля карбобензоксиглицина (**II**), 0,03 моля **I** и 0,02 моля триэтиламина в 30 *мл* абс. этилацетата кипятят 3 часа, отгоняют **I**, прибавляют этилацетат, промывают разб. HCl, бикарбонатом, водой и фильтрат разгоняют. Выход цианметилового эфира (**III**) 83%, т. пл. 69—70° (из эф.). Приливают 0,3 моля **I** к смеси 0,1 моля **II** и 0,15 моля триэтиламина, нагревают до 70° (0,5 часа), удаляют избыток **I**, растворяют остаток в этилацетате и обрабатывают, как указано в способе (а), выход **III** 94%. Аналогично получены цианметиловые эфиры следующих аминокислот, в скобках приведены выход в % и т. пл °C: тозилглицина (81, 94°), фталил-β-аланина (87,97), *n*-нитрокарбобензокси-DL-лейцина (68, 68), тозил-DL-метионина (80, 85), дикарбобензокси-L-тирозина (82, 99), $[\alpha]_D$ — 21° (ацетон), $[\alpha]_D$ —20° (ацетон), $[\alpha]_D$ + 3° ($CHCl_3$), тозил-L-глутамина (68, 117), нитробензоил-L-глутаминовой к-ты (74, 102), карбобензоксиглицил-DL-аланилглицина (95, 145). Кроме того, синтезированы карбэтоксиметиловый эфир дикарбобензокси-L-тирозина (71, 100), карбэтоксиметиловый эфир тозил-DL-метионина (62, т. кип. 205°/2 *мм*) и *n*-нитробензиловый эфир *n*-нитрокарбобензокси-DL-лейцина (72, 75). С. Г.

25822. Изучение антиметаболитов. I. Синтез DL-неофенилаланина, DL-неотирозина и DL-нео-3,5-дииодтирозина, β,β-диметильных аналогов оптически неактивных фенилаланина, тирозина и 3,5-дииодтирозина. Йёнссон (Studies on antimetabolites. I. Synthesis of DL-«neophenylalanine», DL-«neotyrosine» and DL-«neo-3,5-diiodotyrosine», the β,β-dimethyl analogues of optically inactive phenylalanine, tyrosine and 3,5-diiodotyrosine. Jönsson Ake), Acta chem. scand., 1954, **8**, № 7, 1203—1210 (англ.)

С целью изучения вопроса об образовании антиметаболитов при введении гем-диметильных групп в различные физиологически активные молекулы (в соседнее с активным центром положение) синтезированы гем-диметильные производные фенилаланина и тирозина как возможных предшественников в синтезе адреналина и тироксина in vivo, а также дииодтирозина. β, β-диметилфенилаланин—неофенилаланин (**I**) синтезирован по схеме: 4,6-ди-(α, α-диметилбензил)-пирогаллол (**II**) → этиловый эфир α-кето-β-фенилизовалериановой к-ты (**III**) → α-кето-β-фенилизовалериановая к-та (**IV**) → α-оксимино-β-фенилизовалериановая к-та (**V**) → **I**. По этой же схеме, исходя из 4,6-ди-(α, α-диметил-*n*-метоксибензил)-пирогаллола (**VI**) синтезирован β, β-диметилтирозин — неотирозин (**VII**). Иодированием **VII** получен 3,5-дииод-β, β-диметилтирозин — нео-3,5-дииодтирозин (**VIII**). К охлажд. р-ру 252 *г* пирогаллола в 600 *мл* лед. CH_3COOH и 25 *мл* конц. H_2SO_4 прибавляют при перемешивании р-р 570 *г* α-метилстирола в 600 *мл* лед. CH_3COOH (1 час, т-ра ниже 15°). Затвердевшую при стоянии массу растирают с 1 *л* воды, выход ~ 100%, т. пл. 120—121° (из лигр.). **II** в пиридине с $(CH_3CO)_2O$ дает триацетат, т. пл. 138—139°. К взвеси **II** (300 *г*) в р-ре NaOH (100 *г*) в 3 *л* воды прибавляют 150 *г* $KMnO_4$ сразу и 500 *г* порциями (2 часа, т-ра 60—70°). Подкисленный фильтрат экстрагируют 5 раз эфиром и экстракт промывают насыщ. р-ром $NaHCO_3$. Из эфир. р-ра получают в-во (21 *г*) с т. пл. 174—175° (из сп.); 171 *г* масла, полученного при подкислении р-ра бикарбоната, кипятят несколько часов с абс. спиртом (400 *мл*) и H_2SO_4 (25 *мл*). Частично упаренный в вакууме р-р выливают в воду, масло экстрагируют эфиром и промывают р-ром $NaHCO_3$ (при подкислении р-ра получают 15 *г* в-ва, т. пл. 185—186° (из сп.), эфир отгоняют и масло фракционируют; выход **III** 118 *г*, т. кип. 140—144°/12 *мм*. Из предгона (60—140°/12 *мм*) щел. гидролизом получают α-фенилизомасляную к-ту (**IX**) выход 24 *г*, т. пл. 78°. **III** и **IX** получают также окислением р-ра *n*-(α, α-диметилбензил)-фенола (212 *г*) в 2 *л* воды, содержащей 50 *г* NaOH, $KMnO_4$ (800 *г*); выход **III** 18 *г*, **IX** 15 *г*. 73 *г* **III** омыляют 250 *мл* 2н. NaOH (15 мин.), р-р промывают эфиром и подкисляют. **IV** экстрагируют эфиром, выход 62,3 *г*, т. пл. 40,5—41° (из петр. эф.). К р-ру **IV** (57,6 *г*) в 150 *мл* 7,5%-ного р-ра NaOH прибавляют конц. водн. р-р 28 *г* хлоргидрата гидроксиламина и 40 *г* Na_2CO_3. Смесь нагревают 3 часа, добавляют 200 *мл* воды и подкисляют; выход **V** 90%, т. пл. 123—123,5° (бзл. + петр. эф.; 1 : 1) 5 *г* **V** в 80 *мл* абс. спирта восстанавливают 200 *г* 2%-ной амальгамы Na, сохраняя pH < 7 прибавлением молочной к-ты. Через 4 часа р-р упаривают в вакууме, разбавляют водой до 75 *мл* и выделяют 3,3 *г* **I**, т. разл. ~ 240° (из воды). **I** с $(CH_3CO)_2O$ в 2н. NaOH дает N-ацетил-**I**, т. пл. 178—179° (из воды). Получение **VI**: р-р CH_3MgBr (из 163 *г* Mg и 610 *г* CH_3Br) в 1 *л* абс. эфира кипятят 24 часа с 500 *г* метилового эфира анисовой к-ты (**X**) в 1,5 *л* абс. эфира; выход α,α-диметил-*n*-мет-оксибензилового спирта (**XI**) 495 *г*; р-р **XI**

в 500 *мл* лед. CH_3COOH приливают (при т-ре $< 15°$) к р-ру 200 *г* пирогаллола в 500 *мл* лед. CH_3COOH и 50 *мл* конц. H_2SO_4, смесь оставляют на 12 час., обрабатывают 3 *л* воды и отфильтровывают **VI**, выход 73%, т. пл. 163—163,5° (из сп.). Действием $(CH_3CO)_2O$ в пиридине получают триацетат **VI**, кристаллизующийся из смеси бзл. + петр. эф. (1 : 4) с т. пл. 122—123° (иголки) или 143—145° (ромбич. призмы). Суспензию 400 *г* **VI** в р-ре 100 *г* NaOH в 3,5 *л* воды окисляют 770 *г* перманганата (~ 70°), перемешивают еще 3 часа и аналогично **III** выделяют этиловый эфир α-кето-β-(*п*-метоксифенил)-изовалериановой к-ты (**XII**), выход 15 *г*, т. кип. 168—172°/12 *мм*. Из предгона после гидролиза получают 20 *г* α-(*п*-метоксифенил)-изомасляной к-ты (**XIII**), т. пл. 89—90°. 2-й метод получения **XII**: при действии диметилсульфата (882 *г*) на фенол (1480 *г*) в щел. р-ре (280 *г* NaOH в 4 *л* воды) получают 970 *г* масла, т. кип. 220—250°/10 *мм*, содержащего 60% монометилового эфира 2,2-*бис*-(*п*-оксифенил)-пропана и 305 *г* 2,2-*бис*-(*п*-метоксифенил)-пропана, т. кип. 212—214°/10 *мм*; 400 *г* масла в р-ре из 100 *г* NaOH в 5 *л* воды окисляют, прибавляя порциями 2500 *г* $KMnO_4$ (4 часа, 80°). Смесь перемешивают 12 час., обрабатывают как при получении **III** и получают масло (78 *г*, т. кип. 150—190°/12 *мм*), содержащее **XII**. Масло встряхивают 45 мин. с 25 *мл* 2 н. р-ра NaOH, р-р промывают эфиром (из эфир. р-ра после гидролиза получают 20 *г* **XIII**), подкисляют разб. H_2SO_4 и извлекают эфиром α-кето-β-(*п*-метоксифенил)-изовалериановую к-ту (**XIV**), выход 42 *г*, т. пл. 79—79,5° (из смеси бзл. + петр. эф.; 1:1). Из **XIV** аналогично **V** и **I** получают α-оксимино-β-(*п*-метоксифенил)-изовалериановую к-ту, т. пл. 151°, и D, L-α-амино-β-(*п*-метоксифенил)-изовалериановую к-ту (**XV**), выход 45—55%, т. разл. ~ 220° (из воды). **XV** (8 *г*) кипятят 3 часа с 48%-ной HBr (40 *мл*), р-р частично упаривают в вакууме и осаждают **VII** прибавлением NH_4OH до pH 6, выход ~ 100%, т. разл. ~ 245° (из воды); N-ацетил-**VII**, т. пл. 181—181,5°. К р-ру 7,6 *г* **VII** в 30 *мл* CH_3COOH прибавляют р-р 15 *г* JCl в 30 *мл* CH_3COOH и смесь нагревают на водяной бане 30 мин. Часть р-рителя отгоняют в вакууме и прибавляют воду и немного $NaHSO_3$. Осадок отфильтровывают и в фильтрате осаждают **VIII** прибавлением NH_4OH до pH 6, т. разл. ~ 205° (из воды). При попытках синтезировать **I** и **VII** другими путями получены также α-фенил-изомасляный альдегид (**XVI**), α, α-диметил-α-фенилацетон (**XVII**) и α, α-диметил-α-(*п*-метоксифенил)-ацетон (**XVIII**). К смеси 30 *г* β-фенилизобутанола, 40 *мл* конц. H_2SO_4 и 200 *мл* воды прибавляют при перемешивании (30 мин.) 19,9 *г* $K_2Cr_2O_7$. Смесь выливают в воду и эфиром извлекают **XVI**, выход 20 *г*, т. кип. 91—95°/10 *мм*; семикарбазон **XVI**, т. пл 168—170°. К 205 *мл* 1 *М* р-ра *трет*-бутилата К прибавляют 26,8 *г* фенилацетона. Через 10 мин. прибавляют при перемешивании 29 *г* CH_3J. Через 2 часа обработку бутилатом и CH_3J повторяют и оставляют на 12 час. Большую часть р-рителя отгоняют и прибавляют воду. Эфиром извлекают 24 *г* **XVII**, т. кип. 98—101°/11 *мм*. Аналогично **XVII** из анизилацетона получен **XVIII**, выход 65%, т. кип. 138—140°/10 *мм*; семикарбазон **XVIII**, т. пл. 184—185°. Окислением **XVII** (3 *г*) и **XVIII** $KMnO_4$ получают соответственно **IX** (0,5 *г*) и **XIII**. Г. Р.

25823. Новый метод образования пептидной связи. Шихан, Хесс (A new method of forming peptide bonds. Sheehan John C., Hess George P.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 4, 1067—1068 (англ.)

Предложен новый метод образования амидной связи взаимодействием карбоновых к-т с аминосоединениями в присутствии N,N′-дициклогексилкарбодиимида (I) (Herbeck R., Pezzati M., Ber., 1938, **71**, 1938) при ~20°. Метод применен для получения различных ди- и трипептидов. Оптически деятельные аминокислоты и пептиды не рацемизуются. Р-р карбобензоксиглицил-L-фенилаланина в тетрагидрофуране (II), содержащий небольшой избыток I и этиловый эфир глицина, через 4 часа обрабатывают CH_3COOH и отфильтровывают мочевину. II заменяют этилацетатом и р-р промывают разб. к-той и р-ром $KHCO_3$. Петр. эфиром выделяют этиловый эфир карбобензоксиглицил-L-фенилаланилглицина, выход 87%, т. пл. 118—119°, $[\alpha]_D^{27}$ —13,5° (сп.). Аналогично получены следующие производные дипептидов: этиловый эфир фталоил-L-фенилаланилглицина, выход в CH_2Cl_2 92%, в водн. II 72%, т. пл. 161—162°, $[\alpha]_D^{26,6}$ —146°; бензиловый эфир фталоил-L-аланил-L-пролина, выход 74%, т. пл. 101—102°, $[\alpha]_D^{26,5}$ —135° (сп.); этиловый эфир фталоил-L-фенилаланил-L-лейцина, выход 91%, т. пл. 109—110°, $[\alpha]_D^{25,4}$ —115° (сп.); этиловый эфир карбобензокси-L-серилглицина (III), выход 59%, т. пл. 106—107° (из сп.). III получен в II без предварительной защиты OH-группы. Г. Р.

25824. Скорость конденсации некоторых метиловых эфиров трипептидов в растворе. Слёйтерман, Венендал (The rate of condensation of some tripeptide methyl esters in solution. Sluyterman L. A. A. E., Veenendaal H. J.), Recueil trav. chim., 1954, **73**, № 11, 1001—1008 (англ.)

Изучена скорость поликонденсации метиловых эфиров диглицилглицина (**I**), аланилглицилглицина (**II**), глицилаланилглицина (**III**), диглицилаланина (**IV**), лейцилглицилглицина (**V**), глициллейцилглицина (**VI**) и диглициллейцина (**VII**) в р-ре CH_3OH при 65°. **II**—**VII** дают растворимые продукты конденсации, **I** в тех же условиях образует нерастворимый осадок. Скорость р-ции во всех случаях подчиняется ур-нию второго порядка, однако константа скорости K_2 несколько изменяется с изменением начальной конц-ии трипептида. Найдены значения K_2 *л/моль час.* 10^{-3} (при исходной конц-ии **I**—**VII** 0,142 *моля/л*). **I** 24,5; **II** 7,6; **III** 26; **IV** 7,4; **V** 3,6; **VI** 23; **VII** 2,8. Все пептиды, имеющие конечные глициновые остатки, обладают одинаковой скоростью конденсации. Присутствие в середине трипептида боковой цепи не отражается на скорости. Наличие боковых цепей как с C- так и с N-конца трипептида уменьшает скорость конденсации примерно в одинаковой степени, причем это падение скорости больше в случае изобутильной боковой цепи и меньше в случае метильной. При конденсации **I** с самого начала образуется осадок пентаглицилглицина. Отношение NH_2/N в осадке постепенно падает за счет образования высших продуктов конденсации. Процент превращения **I**—**VII** определялся по содержанию NH_2-групп; в случае **I** эти данные хорошо совпадают с результатами определения по весу осадка. Трипептиды получены по методу Э. Фишера. Несколько видоизменена методика получения пептидов лейцина: 3 *г* лейцина и 2,1 *г* $Ca(OH)_2$ диспергируют в 50 *мл* воды при 0°, прибавляют порциями при перемешивании 3,1 *г* $ClCH_2COCl$, фильтрат подкисляют 12 *мл* 5 н. HCl, выход хлорацетил-DL-лейцина 77,5%, т. пл. 140—141° (испр.). Так как этерификация некоторых пептидов насыщ. метанольным HCl не удалась, применен разб. метанольный р-р HCl (Sluyterman, Veenedaal, Recueil trav. chim., 1952, **71**, 137, 277). Получены (перечисляются выход в %, т. пл. в °C, испр.): **II**·HCl, 88, 151—153; **III**·HCl, 88, 221—223, **IV**·HCl, 93, 179—182; **V** HCl, 86, 221—222; **VI**·HCl, 77, 152—154; **VII**·HCl, 79, 166—167. С. А.

25825. Синтез L-глутаминил-L-аспарагина, L-глутамина и L-изоглутамина из *п*-толуолсульфонил-L-глутаминовой кислоты. Суон, Виньо (The synthesis of L-glutaminyl-L-asparahine, L-glutamine and L-isoglutamine from p-toluenesulfonyl-L-glutamic

acid. Swan John M., Vigneaud Vincent du), J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, № 12, 3110—3113 (англ.)

Описан синтез L-глутаминил-L-аспарагина (I) и L-глутамина (II) из тозил-L-глутаминовой к-ты (III). Последняя с PCl_5 дает 1-тозилпироглутаминилхлорид $CH_2CH_2CONTsCHCOCl$ (IV), который конденсируется с L-аспарагином в 1-тозилпироглутаминил-L-аспарагин (V). Последний дает с NH_4OH тозил-L-глутаминил-L-аспарагин (VI), который превращается в I под действием Na в жидком NH_3. IV с NH_4OH дает тозил-L-глутамин (VII), который превращается в II. IV с сухим NH_3 превращается в I-тозилпироглутамамид (VIII), из которого получены изоглутамин (IX) и L-глутамид (X). К суспензии 140 *г* III в 1 *л* эфира прибавляют при 0° 280 *г* PCl_5, фильтруют и прибавляют 2—3 *л* петр. эфира, выход IV 90%, т. пл. 71—74° (разл.). К 60 *г* моногидрата L-аспарагина в 300 *мл* воды при 50° прибавляют 27 *г* MgO, охлаждают до 0° и при перемешивании прибавляют 90 *г* IV, поддерживая pH 8. Через 1,5 часа (~20°) прибавляют 90 *мл* конц. HCl и выделяют V, т. пл. 150—151° (из сп.), $[\alpha]_D^{21}$ —42,7° (*c* 5,5; 0,5 н. $KHCO_3$). Полученный V (сырой) оставляют на 30—60 мин. в 400 *мл* конц. NH_4OH, отгоняют NH_4OH и подкисляют; выход VI 83%, т. пл. 197—198, $[\alpha]_D^{21}$ —11,4° (*c* 2,1; 0,5 н. $KHCO_3$). К 12 *г* VI в 750 *мл* жидкого NH_3 прибавляют порциями 4,2 *г* Na, охлаждают р-р смесью сухого льда и ацетона, прибавляют 15 *мл* лед. CH_3COOH, упаривают NH_4OH и оставляют при ~20°. Остаток растворяют в воде, прибавляют CH_3COOH до pH 6 и спирт; выход I 6,8 *г*, т. пл. 210—211° (разл., из водн. сп.), $[\alpha]_D^{21}$ + 17,1° (*c* 1,5; вода), + 20,8° (*c* 2,7; 0,5 н. HCl). В восходящей хроматограмме R_f 0,41 (фенол-вода; 3 : 1), 0,05 (бутанол: вода : CH_3COOH; 5 : 4 : 1). 33 *г* IV перемешивают 1 час с 150 *мл* воды, 150 *мл* эфира и 12 *г* MgO, затем добавляют 400 *мл* конц. NH_4OH, перемешивают 30 мин, упаривают в вакууме и подкисляют; выход VII 24 *г*, т. пл. 160—162°. VII получают также из глутамина и тозилхлорида, т. пл. 164—165° (из этилацетата), $[\alpha]_D^{21}$ +8,7° (*c* 2,4; 0,5 н. $KHCO_3$), и из 1-тозилпироглутаминовой к-ты и NH_4OH. 1,5 *г* VII восстанавливают Na в жидком NH_3 до II, выход 0,5 *г* (из водн. сп.), $[\alpha]_D^{22}$ + 6,2° (*c* 4,3; вода), R_f 0,54 (фенол-вода; 3 : 1), 0,09 (бутанол: вода : CH_3COOH; 5 : 4 : 1). II выделяют также на ионите дауекс-50; 14,8 *г* IV прибавляют к насыщ. р-ру NH_3 в 150 *мл* $CHCl_3$, упаривают досуха, промывают водой и выделяют 11 *г* VIII, т. пл. 193—195° (из 50%-ного сп.), $[\alpha]_D^{21}$ —24,3° (*c* 2,3; ацетон). VIII восстанавливают Na в жидком NH_3; IX выделяют на ионите дауекс-50 с выходом 64%, т. пл. 186°, $[\alpha]_D^{21}$ + 20,5° (*c* 6,1; вода), R_f 0,52 (фенол-вода; 3 : 1), 0,18 (бутанол : вода : CH_3COOH: 5 : 4 : 1). Тозил-L-глутамид (XI) получен из VIII и NH_4OH, т. пл. 210—220° (разл., из сп.), $[\alpha]_D^{22}$ + 8,3° (*c* 1,7; CH_3COOH). XI восстанавливают Na в жидком NH_3 до X, идентифицирован в виде карбобензокси-L-глутамида, т. пл. 195—196,5°. С. А.

25826. **Химическая структура некоторых природных полипептидов и протеинов. Джонсон** (The chemical structure of some naturally occurring polypeptides and proteins. Johnson A. W.), Sci. Progr., 1955, 43, № 169, 81—87 (англ.)

Обзор работ по определению строения инсулина, окситоцина (I), лизинвазопрессина (II) и аргининвазопрессина (III) и синтезу I, II и III. Библ. 30 назв. Г. Р.

25827. ***азо*-Производные некоторых ароматических поли-α-аминокислот. Села, Качальский** (Azo derivatives of some aromatic poly-α-amino acids. Sela Michael, Katchalski Ephraim), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 13, 3662—3663 (англ.)

Поли-3-(*n*-нитрофенилазо)-L-тирозин (I) и поли-3,5-ди-(*n*-бромфенилазо)-L-тирозин (II) получены сочетанием поли-L-тирозина (III) соответственно с хлористым *n*-нитрофенилдиазонием (IV) и *n*-бромфенилдиазонием (V). Поли-*n*-(1-оксинафтил-4-азо)-DL-фенилаланин (VI) получен из α-нафтола (VII) и диазополи-*n*-аминофенилаланина (VIII). Для I ($n = 30$) при pH 13 найдены $\lambda_{макс}$ при 3460 A (ε 10000) и 5300 A (ε 6350). Идентичный спектр имеет ангидрид 3,3′-ди-(*n*-нитрофенилазо)-DL-тирозина (IX). VI ($n = 20$) в этаноламине имеет $\lambda_{макс}$ 5180 A (ε 10000). Сополимер L-тирозина и L-лизина (X) (мол. отношение 1 : 10) после сочетания с IV по растворимости, влиянию на свертываемость крови и антибактериальной активности был сходен с полилизином; сополимер *n*-аминофенилаланина и L-аспарагиновой к-ты (XI) (1 : 9) после диазотирования и сочетания с α-нафтолом по растворимости и биологич. активности был сходен с полиаспарагиновой к-той. Полученные азопроизводные поли-α-аминокислот могут служить моделями для изучения хим. и биологич. свойств азопротеинов, а также их иммунологич. испытаний. 1 моль ангидрида DL-тирозина сочетают в 1 н. NaOH или 1 н. Na_2CO_3 при 0—5° с 2 молями IV. IX осаждают разб. HCl, выход 91%, т. пл. 243—245° (из *трет*-C_4H_9OH); IX коричневого цвета. Р-р его в спирт. или водн. NaOH красно-фиолетовый. Изучены хроматография IX на Al_2O_3 и на бумаге и электрофорез IX на бумаге. Аналогично получают I из эквивалентных кол-в III и IV, переосажден CH_3COOH из р-ра в NH_4OH, выход I 93% хроматограмма на бумаге и электрофорез идентичны IX. I в р-ре спирт. или водн. NaOH дает красно-фиолетовое окрашивание, в спирте оранжево-красное, в бутиламине и этаноламине — голубое. II получают аналогично IX из 1 моля III и 2 молей IV, переосажден разб. H_2SO_4 из разб. р-ра в спирт. NaOH; II в р-ре диоксана и $CHCl_3$ дает желто-зеленое окрашивание, в спирт. щелочи, анилине пиридине, бутиламине — темнокрасное. VI получают из VIII сочетанием с VII, переосаждают разб. HCl из разб. спирт. NaOH. VI в р-ре спирт. щелочи дает темнокрасное окрашивание. Диазотированием VIII и сочетанием с L-тирозином получают полимер тирозиназофенилаланина, осажден водой из р-ра в горячем диметилформамиде; в р-ре этаноламина дает красное окрашивание, а в диметилформамиде—желтое. Диазотированием VIII и сочетанием с III получают нерастворимое в-во, при суспендировании в щелочи дающее темнокрасное окрашивание. Из ангидридов ε, N-карбобензокси (КБ)-α, N-карбокси-L-лизина и O-КБ-N-карбокси-L-тирозина (10 : 1) получают сополимер (осажден водой из р-ра диметилформамида), омылением 33%-ной HBr в лед. CH_3COOH превращают его в бромгидрат X, выделяют абс. эфиром и переосаждают абс. спиртом и абс. эфиром из конц. водн. р-ра. Из бромгидрата X сочетанием с IV получают сополимер L-лизина и 3-(*n*-нитрофенилазо)-L-тирозина (осаждают пикриновой к-той и превращают в хлоргидрат). Из ангидридов β-бензил-N-карбокси-L-аспарагиновой к-ты и *n*, N-КБ амино-α, N-карбокси-DL-фенилаланина (9 : 1) получают бромгидрат сополимера, который под действием 33%-ной HBr в лед. CH_3OOH превращают в XI и осаждают водой из р-ра диметилформамида. XI диазотируют и сочетают с α-нафтолом. С. А.

25828. **О структуре олеиновой и рицинолевой кислот (с подробной ссылкой на процедуру Барука). Ган-**

с т о н (A note on the structure of oleic acid and ricinoleic acid. (With particular reference to Baruch's procedure). G u n s t o n e F. D.), Chemistry and Industry, 1955, № 10, 250 (англ.)

Основываясь на новых данных, автор подверг критике работу Барука (Ber., 1894, **27**, 172), где утверждается, что олеиновая и стеароловая (I) к-ты имеют Δ^9-связь. 10-кетостеариновая к-та, полученная из **I**, имеет т. пл. 83°, тогда как продукт Барука плавится при 76°. Повидимому, Барук имел дело со смесью к-т, и, следовательно, положение двойной связи нельзя считать строго доказанным. Для рицинолевой к-ты на основе работ других авторов предлагается структура 12-окси-Δ^{10}-октадекаеновой к-ты. Г. С.

25829. Структура стеркулевой кислоты и других аналогичных жирных кислот. Д е й к с т р а, Д е й н (Structure of sterculic acid and other analogous fatty acids. D i j k s t r a G., D u i n H. J.), Nature, 1955, **176**, № 4471, 71—72 (англ.)

Поддерживается установленная для стеркулевой к-ты (I) структура $CH_3(CH_2)_7C=C[(CH_2)_7COOH]CH_2$ (кольцо замыкается между C и CH_2) (Nunn J. R., J. Chem. Soc., 1952, 313). Наличие циклопропенового кольца подтверждается ИК-спектром (поглощение для **I** 1,009, для дигидро-**I** 1,021 *см*$^{-1}$), положительной р-цией Хальфена (красное окрашивание с р-ром S в CS_2) и легкостью полимеризации **I**. Аналогичную **I** ненасыщ. жирную к-ту C_{18} из масла семян *Sterculia foetida*, Bombacaceae предложено назвать бомбациевой к-той. А. Л.

25830. Этанолиз растительных масел с применением NaOH в качестве катализатора. Часть IV. М у к е р д ж и, Ч а у д х у р и (Ethanolysis of vegetable oils using sodium hydroxide as a catalyst. Part IV. M u k h e r j i B. K., C h o w d h u r y D i p t i K a l y a n), J. Indian Chem. Soc., 1954, **31**, № 10, 794—802 (англ.)

Изучался этанолиз сухих нейтр. образцов кокосового, льняного, тунгового, сезамового, mohua, касторового и горчичного масел (50°, с 2 *экв* C_2H_5OH + 0,25% NaOH от веса масла). Состав исходного масла и продуктов р-ции определялся спектрофотометрически, перегонкой, а также по иодным и гидроксильным числам. Скорость переэтерификации насыщ. к-т больше, чем ненасыщенных, а среди первых к-ты с меньшим мол. весом реагируют быстрее. Скорость переэтерификции понижается в ряду олеиновая — линолевая — линоленовая к-ты. Элаидиновая к-та вступает в р-цию медленнее линолевой, а эруковая к-та — медленнее линолевой и линоленовой к-т. На скорость р-ции влияют кол-во и природа других жирных к-т, находящихся в масле. Часть III, РЖХим, 1955, 9611. А. Р.

25831. Исследование суберина. V. Строение флойоновой кислоты из суберина из *Quercus suber*. Е н с е н, Р и н н е (Studies on suberin. V. The constitution of phloionic acid from the suberin of *Quercus suber*. J e n s e n W a l d e m a r, R i n n e P e k k a), Paperi ja puu, 1953, **35**, № 11, 407—408 (англ.)

Выделенная из суберина *Quercus suber* флойоновая к-та $HOOC(CH_2)_7(CHOH)_2(CH_2)_7COOH$ (Zetsche F. и др. Helv. chim. acta, 1931, **14**, 846; J. prakt. Chem., 1938, **150**, 140) и к-та, выделенная другим методом (Jensen W. W., Finnish Paper and Timber, 1952, 34, 467), идентичны. Подтверждено строение к-ты. Из ее метилового эфира при окислении иодной к-той в водн. CH_3OH образуется только альдегид, охарактеризованный в виде 2,4-динитрофенилгидразона $(NO_2)_2C_6H_3NHN=CH(CH_2)_7COOCH_3$ (I), т. пл. 68—68,6° (из петр. эф.). Строение **I** подтверждено встречным синтезом: из смеси двух альдегидов, образующихся при окислении метилового эфира 9,10-диоксистеариновой к-ты, получена смесь 2,4-динитрофенилгидразонов, разделенная хроматографированием эфирного р-ра на Al_2O_3 с вымыванием эфиром на $CH_3(CH_2)_7CH=NNHC_6H_3(NO_2)_2$, т. пл. 106,6—107° (из CH_3OH), и **I**. Я. К.

25832. Исследование суберина. VI. Выделение и установление строения флойоноловой кислоты из суберинов *Betula verrucosa* и *Quercus suber*. Е н с е н, Р и н н е (Studies on suberin. VI. Isolation and constitution of phloionolic acid from the suberins of *Betula verrucosa* and *Quercus suber*. J e n s e n W a l d e m a r, R i n n e P e k k a), Paperi ja puu, 1954, **36**, № 2, 32—34 (англ.)

При обработке суберина из коры *Betula verrucosa* аналогично описанной для *Quercus suber* (см. сообщение V, пред. реф.), получен вместо метилового эфира флойоновой к-ты метиловый эфир флойоноловой к-ты (**I**, к-та **II**), для которой ранее (Zetsche F., Weber K., J. Prakt. Chem., 1938, **150**, 140) предложено строение 9, 10, 18-триоксистеариновой к-ты. **II** в гораздо меньшем кол-ве содержится и в *Quercus suber*. Строение **II** подтверждено тем, что после окисления **I** иодной к-той образовавшиеся альдегиды были превращены в 2,4-динитрофенилгидразоны, разделенные хроматографированием на Al_2O_3; при этом выделены $(NO_2)_2C_6H_3NHN=CH(CH_2)_7COOCH_3$ (см. сообщение V), т. пл. 67,6—68,2°, и в-во с т. пл. 90,0—92,0°, идентичное с $(NO_2)_2C_6H_3NHN=CH(CH_2)_7CH_2OH$ (**III**), полученным встречным синтезом. Восстановлением этилового эфира 9, 10-диоксистеариновой к-ты (Na + сп.) получен 9, 10-диоксиоктадециловый спирт, окисленный иодной к-той, с дальнейшим превращением образовавшихся альдегидов в 2,4-динитрофенилгидразоны и выделением после хроматографирования **III**. Я. К.

25833. Выделение и определение строения нео-геркулина из *Zanthoxylum clava-herculis* L. К р о м б и (Isolation and structure of neo-herculin from *Zanthoxylum clava-herculis* L. C r o m b i e L.), Nature, 1954, **174**, № 4435, 833 (англ.)

Из коры *Zanthoxylum clava-herculis* L. выделено (ср. J. Chem. Soc., 1952, 2997) нестойкое в-во (т. пл. 70°), названное нео-геркулином $CH_3CH=CHCH=CHCH=CHCH_2CH_2CH=CHCONHCH_2CH(CH_3)_2$ (**I**). **I** очень токсичен по отношению к *Tenebrio molitor* и является в настоящее время наилучшим кристаллич. инсектицидом. **I** при микрогидрогенизации присоединяет 3,75 моля H_2. ИК-спектр **I** показывает NH, CO и амидную группу. При кислом гидролизе **I** дает изобутиламин, что подтверждает наличие непредельности только в кислой части **I**. Строение углеродного скелета подтверждается идентичностью октагидро-**I** (т. пл. 53—54°) с изобутиламидом лауриновой к-ты. УФ-спектр подтверждает наличие конъюгированного триэтеноидного хромофора. Наличие четвертой двойной связи в α-положении к амидной группе подтверждается ИК-спектром (1,670 *см*$^{-1}$). При озонировании **I** образуется ацетальдегид. ИК-спектр **I** показывает *транс*-положение α, β-двойной связи; с малеиновым ангидридом **I** не дает кристаллич. производных. Все это подтверждает строение **I** как 2,6,8,10-тетраенамида. М. Г.

25834. 2-ацилпроизводные циклических 1,3-дионов. Часть II. Структуры ангустиона и дегидроангустиона. Ч ж а н ь, Х а с с а л л (2-acyl derivatives of cyclic 1 : 3-diones. Part II. The structures of angustione and dehydroangustione. C h a n W. R., H a s s a l l C. H.), J. Chem. Soc., 1955, Aug., 2860—2865 (англ.)

Установлено, что ангустион (I), выделенный из эфирного масла *Backhousia angustifolia*, является 2-ацетил-4, 4, 6-триметилциклогександионом-1,3. На основании изучения ИК-спектра и данных озонирования (выделен CH_2O) дегидроангустиону (**II**) приписывается ф-ла (**IIa**). Строение **I** подтверждено синтезом: окислением дигидроизофорона (**III**) HNO_3 получают смесь α, γ, γ-(**IV**)

и α, α, γ-триметиладипиновых к-т (**V**), которая при нагревании с $MnCO_3$ превращается в смесь 2, 2, 4- (**VI**) и 2, 4, 4-триметилциклопентанона (**VII**). Окисление смеси **VI** и **VII** HNO_3 приводит к α, α, γ-триметилглутаровой к-те (**VIII**), которую переводят в смесь хлорангидридов (**IX**) и (**X**) моноэтиловых эфиров **VIII** и α, γ, γ-изомера **VIII**. Смесь **IX** и **X** конденсируют с Na-ацетоуксусным эфиром (**XI**) в смесь 3,7-дикарбэтокси-5,5-диметилоктандиона (**XII**) и 3,7-дикарбэтокси-2,4-диметилоктандиона-2,4 (**XIII**). Обработкой смеси **XII** и **XIII** CH_3ONa в CH_3OH получена смесь 1,5-дикарбэтокси-3,3-диметилгексанона-2 (**XIV**) и его 3,5-диметильного изомера (**XV**). Циклизация смеси **XIII** и **XIV** под влиянием CH_3ONa с последующим гидролизом приводит к 4, 4, 6-триметилциклогександиону-1,3 (**XVI**), который при ацетилировании дает **I**. Окислением 250 *г* **III** 1320 *мл* 50%-ной HNO_3 в присутствии 1 *г* NH_4VO_3 получают 147 *г* смеси **IV** и **V**, которую нагревают (230—240°) с 12,7 *г* $MnCO_3$ и перегоняют. Выделяют 42 *г* смеси **VI** и **VII**, которую (40 *г*) окисляют (90°) 214 *мл* 50%-ной HNO_3 в присутствии 0,4 *г* NH_4VO_3 до **VIII**, выход 20,6 *г*, т. пл. 97—98° (из петр. эф.); моноанилид, т. пл. 164—165°. Ангидрид **VIII** (**XVII**), т. пл. 92—93°. Нагреванием (104°, 5 час) 11,35 *г* **XVII** с 4,5 *мл* абс. C_2H_5OH приготовляют 12,6 *г* смеси полуэфиров, т. кип. 130—131°/2 *мм*, n_D^{29} 1,4358, которую действием $SOCl_2$ переводят в смесь **IX** и **X**, т. кип. 104—106°/4 *мм*. К р-ру 8,1 *г* смеси **IX** и **X** в C_6H_6 прибавляют при 4° **XI** (из 4,78 *г* ацетоуксусного эфира) и оставляют на 14 час. при 20°. Получают 8,75 *г* смеси **XII** и **XIII** с т. кип. 132—135°/1,5 *мм*, $\lambda_{макс}$ (в сп.) 278 *мμ* (lg ε 3,58). 9,71 *г* смеси **XII** и **XIII** обрабатывают (20°, 12,5 часа) р-ром CH_3ONa (из 0,713 *г* Na) в 25 *мл* абс. CH_3OH. Синтезируют 4,3 *г* смеси **XIV** и **XV**, т. кип. 100—102°/0,3 *мм*, $\lambda_{макс}$ (в сп.) 251 *мμ* (lg ε 3,2). Действием (100°, 1,5 часа и 20°, 10 час.) CH_3ONa (из 0,324 *г* Na) на 2,92 *г* смеси **XIV** и **XV** приготовляют 31 *мг* **XVI**, т. пл. 131—132° (из петр. эф.), $\lambda_{макс}$ (в сп.) 255 *мμ* (lg ε 4,08). 0,517 *г* **XVI** нагревают (3 часа, 130—135°) с 2,5 *мл* $(CH_3CO)_2O$ в присутствии 0,1 *г* CH_3COONa. Продукт р-ции обрабатывают (12 час., 20°) избытком насыщ. р-ра $Cu(OCOCH_3)_2$. Выделяют Cu-соль **I**, т. пл. 203—204° (из водн. сп.). Пиперонилидиеновое производное **I**, т. пл. 166—167°. Приведены ИК-спектры **II**, 4, 6, 6-триметил-Δ^4-циклогексендиона-1,3, аминодегидроангустиона и УФ-спектр 4, 4, 6, 6-тетраметил-2-изовалерилциклогександиона-1,3. Часть 1 см. J. Chem. Soc., 1948, 50. Г. С.

25835. К исследованиям в области синтеза сантонина. **Датта, Чакрабарти, Датта** (Synthetic studies on santonin. Dutta P., Chakrabarti J. K., Dutta P. C.), Chemistry and Industry, 1955, № 7, 170—171 (англ.)

Целью работы было построение *транс*-лактонного кольца, конденсированного с молекулой декалина, т. е. системы, содержащей две *Э*- или две *П*-связи (РЖХим, 1955, 48778). Отмечаются результаты, не совпадающие с данными Абе (РЖХим, 1956, 13046). Взаимодействием метилмалонового эфира (**I**) с кето-4,9-диметил-1,2,3,7,8,9-гексагидронафталином (**II**) получена дикарбоновая к-та (**III**), т. пл. 191—192°. Декарбоксилирование **III** (195—200°) привело к α-(3-кето-4,9-диметил-1,2,3,5,6,7,8,9-октагидронафтил-6)-пропионовой к-те (**IV**) или ее $C_{(11)}$-эпимеру, т. пл. 133—134°; динитрофенилгидразон (ДНФГ) ее метилового эфира, т. пл. 169—170°. Из маточного р-ра выделена к-та с т. пл. 117—118°, которая при дальнейшем нагревании (215—220°, 10 мин.) дала еще немного **IV**. Декарбоксилирование **III** при 215—220° привело к изомерной к-те, т. пл. 144°; ДНФГ метилового эфира, т. пл. 163—164°. Был выделен еще один ДНФГ эфира, т. пл. 196—197°. Для исследования возможности существования изомерного лактона с двумя *П*-связями **II** окислен 1 молем C_6H_5COOOH в 5,6-окись (**V**), т. кип. 108—110°/0,6 *мм*. При р-ции **V** с **I** + C_2H_5ONa выделены два продукта: с т. кип. 142—145°/0,1 *мм*, по анализу соответствует дигидросантонину (строение еще не доказано), и главный продукт, т. кип. 165—170°/0,1 *мм* (ДНФГ, т. пл. 127°), повидимому, этиловый эфир α-(3-кето-4,9-диметил-5-окси-1,2,3,5,6,7,8,9-октагидронафтил-6)-пропионовой к-ты (**VI**). После обработки **VI** неорганич. к-тами нейтр. фракция дала нерастворимый ДНФГ, после кипячения с р-ром KOH в CH_3OH и обработки CH_2N_2 выделен ДНФГ с т. пл. 191°. Приведены данные УФ-спектров (в сп.): **IV**, ее изомера, **V**, **VI** и дигидросантонина. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 49077. К. У.

25836. Сантонин. I. Синтез двух оптически неактивных стереоизомеров сантонина. **Абе, Харукава, Ишикава, Мики, Суми, Тога** (Santonin. I. The synthesis of two optically inactive stereoisomerides of santonin. Abe Yasuo, Harukawa Tadatsugu, Ishikawa Hisashi, Miki Takuichi, Sumi Masao, Toga Tadashi), J. Amer. Chem. Soc., 1953, **75**, № 1 2567—2571 (англ.)

Описан синтез двух рацемич. изомеров сантонина (**I**) различающихся по меньшей мере конфигурацией у $C_{(11)}$. Синтез подтверждает строение **I**, данное Клемо с сотрудниками (J. Chem. Soc., 1930, 1110). 125 *г* α-(3-кетоциклогексил)-пропионовой к-ты действием 700 *мл* 7%-ного р-ра HCl-газа в CH_3OH превращены в ее метиловый эфир (**II**), выход 105 *г*, т. кип. 119—124°/3 *мм*; семикарбазон, т. пл. 172° (из CH_3OH). Из 92 *г* **II** и смеси 11,5 *г* порошка Na в 300 *мл* C_6H_6 с 185 *г* этилформиата (0°, ~ 12 час.) получен метиловый эфир α-(3-кето-4-оксиметиленциклогексил)-пропионовой к-ты (**III**), выход 60 *г*, т. кип. 148—151°/3 *мм*; анилид, т. пл. 141° (из CH_3OH). При гидрировании 4,2 *г* **III** в 40 *мл* CH_3OH с 1 *г* 10% Pd/C поглощается 1 *л* H_2 (20°, 1 *атм*) и образуется метиловый эфир α-(3-кето-4-метилциклогексил)-пропионовой к-ты (**IV**), выход 3 *г*, т. кип. 150—155°/16 *мм*; оксим, т. пл. 126° (из CH_3OH). Метиловый эфир α-(3-кето-4,9-диметил-1,2,3,5,6,7,8,9-октагидронафтил-6)-пропионовой к-ты (**V**): к смеси иодметилата 1-диэтиламинопентанона-3 (**VI**) из 150 *г* CH_3J и 160 *г* амина и 205 *г* **IV** в 500 *мл* C_6H_6 добавлен р-р 24 *г* Na в 500 *мл* сухого CH_3OH (0°). После стояния (~12 час., ~20°), кипячения (1,5 час.), подкисления охлажденного р-ра 60 *мл* CH_3COOH и упаривания в вакууме, получено 50 *г* исходного **IV** и 105 *г* **V**, т. кип. 176—190°/5 *мм*, 170—185°/3 *мм*; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 185° (из этилацетата). Получение **V** в 2 стадии (конденсация **IV** с **VI** в присутствии NH_2 и последующая циклизация с CH_3ONa) проходит с плохим выходом. При омылении 165 *г* **V** (кипячение 3 часа с 180 *г* KOH в 1,5 *л* CH_3OH) получены 2 (из 4 возможных) стереоизомера α-(3-кето-4,9-диметил-1,2,3,5,6,7,8,9-октагидронафтил-6)-пропионовой к-ты (**VIIа, б**): **а** 33 *г*, т. пл. 181° (из этилацетата), и **б** 24,6 *г*, т. пл. 125° (из петр. эф.). При кипячении 2,1 *г* **VII а** с бромсукцинимидом в CCl_4 (2 час., при освещении) получен лактон α-(3-кето-4,9-диметил-5-окси-1,2,3,5,6,7,8,9-октагидронафтил-6)-пропионовой к-ты (**VIIIа**), выход 1 *г*, т. пл. 87° (из водн. CH_3OH). Из 4 *г* **VIIб** аналогично получено 0,5 *г* изомерного лактона (**VIIIб**), т. пл. 115° (из CH_3OH). Из 1,2 *г* **VIIIа**, бромированием в эфире (0,8 *г* Br_2 в 10 *мл* лед. CH_3COOH) получен лактон α-(3-кето-4,9-диметил-2-бром-5-окси-1,2,3,

5,6,7,8,9-октагидронафтил-6)-пропионовой к-ты « А » (IXa), выход 0,5 *г*, т. пл. 107° (разл. из CH_3OH). **IXa** получен также бромированием 1 *г* **VIIa** (1,2 *г* Br_2), выход 1 *г*. Из 3,7 *г* **VIIб** получено аналогично 2,3 *г* изомера (**IXб**), т. пл. 117° (из CH_3OH). 4 *г* **IXa** и 25 *мл* γ-коллидина (КЛ) кипятили (15 мин., ток N_2), из эфирного р-ра, после отделения КЛ действием HBr, получено 1,7 *г* **Ia**, т. пл. 145—146° (из CH_3OH). Из маточных р-ров получено 0,4 *г* изомера **I**, т. пл. 189° (из CH_3OH), которому приписано строение лактона α-(3-кето-4,9-диметил-5-окси-1, 2, 3, 7,8,9-гексагидронафтил-6)-пропионовой к-ты (Xa; в оригинале опечатка: пропуск слова -5-окси). При применении (вместо КЛ) диэтиламина выход **Ia** ниже. При нагревании (20 час., 50—53°) 0,3 *г* **Ia** с 10 *мл* 55%-ной H_2SO_4 происходит диенонфенольная перегруппировка и образуется рац.-α-десмотропосантонин (**XIa**), выход 285 *мг*, т. пл. 201° (из CH_3OH), идентичный в-ву из природного **I** (т. пл. смеси, диффракция рентгеновских лучей). Аналогично из 4 *г* **IXб** с КЛ получено 0,2 *г* **Iб**, т. пл. 139° (из CH_3OH) и 0,1 *г* (**Xб**), т. пл. 192° (из CH_3OH). При действии H_2SO_4 на 0,1 *г* **Iб** получено 80 *мг*, т. пл. 231° (из CH_3OH), (**XIб**), идентичного рац.-β-десмотропосантонину из природного **I**. При синтезах **Ia** и **Iб** образуются также красные кристаллич. в-ва, ближе не изученные. Приведены данные УФ-спектров (в CH_3OH) **I**, **V**, динитрофенилгидразона **V** и изомеров (а и б) **I**, **VII**, **VIII**, **IX**, **X** и **XI**. Г. К.

25837. Попытка синтеза дезокситетрагидросантонина, исходя из эвдесмола. Попли (Desoxytetrahydrosantonin: synthetic attempts based on eudesmol. Popli S. P.), J. Scient. and Industr. Res., 1955 (B—C), **14**, № 6, B308—310 (англ.)

Эвдесмол гидрированием со скелетным Ni (100°, 100 *ат*, 12 час.) превращен в дигидроэвдесмол (т. пл. 86°), который окислением CrO_3 (Plattner, Magyar; Helv. chim. acta, 1942, 25, 582) переведен в 4,9-диметил-6-декалон (**I**), т. кип. 68—78°/0,1 *мм*; семикарбазон, т. пл. 222°. При действии на **I** Zn-пыли и этилового эфира α-бромпропионовой к-ты в C_6H_6 образуется этиловый эфир α-(4,9-диметил-6-оксидекагидронафтил)-пропионовой к-ты (**II**), т. кип. 94—95°/0,1 *мм*. Дегидратированием **II** (кипячение с P_2O_5 в C_6H_6 или действием безводн. HCOOH) с последующим гидролизом (KOH в CH_3OH) получена ненасыщ. одноосновная к-та $C_{15}H_{24}O_2$ (**III**), т. кип. 160°/1 *мм*. При действии на **III** 70%-ной H_2SO_4 образуется лактон $C_{15}H_{24}O_2$, т. кип. 135—140°/0,1 *мм*, не кристаллизуется, повидимому — один из изомеров дезокситетрагидросантонина. В. Н.

25838. Вещества, входящие в состав природных фенольных смол. Часть XXIII. Строение сезамолина. Хаслам, Хейуэрт (The constituents of natural phenolic resins. Part XXIII. The constitution of sesamolin. Haslam Edwin, Haworth Robert D.), J. Chem. Soc., 1955, March, 827—833 (англ.)

Подтверждена предложенная ранее (Boeseken, Cohen, Recueil trav. chim., 1936, 55, 815) структура сезамолина (**I**), выделенного из масла семян различных видов *Sesamum*, в т. ч. *S. indicum*. Кислотный гидролиз **I** приводит к 2,3-ди-(хлорметил)-6,7-метилендиоксинафталину (**II**), образующему при гидрировании 2,3-диметил-6,7-метилендиоксинафталин (**III**). При обработке PCl_5 **III** дает 2,3-диметил-6,7-дихлорметилендиоксинафталин (**IV**), превращаемый гидролизом и последующим метилированием в диметиловый эфир (**V**) 2,3-диметил-6,7-диоксинафталина (**VI**), идентичный известному метиловому эфиру пирогваяцина. Бромирование **I** приводит к бромсезамолу (**VII**) и к простому эфиру (**VIII**), образующемуся также при действии конц. HCl на **I**. Попытки осуществить дегидратацию, дегидрогенизацию, окисление или каталитич. гидрирование **VIII** были безуспешны. **VIII** не меняется под действием H_2SO_4 и CH_3COOH, но при нагревании с HCl (к-той) гидролизуется, превращаясь в **II**. При обработке HNO_3 **VIII** дает лактон тетрагидро-2-оксиметил-1-(3,4-метилендиокси-5-нитрофенил)-фуранкарбоновой-3 к-ты (**IX**), образующий при каталитич. гидрировании 2-(5-амино-3,4-метилендиоксибензил)-1-оксиметилбутиролактон (**X**).

IX не реагирует с конц. HNO_3, но при действии дымящей HNO_3 дает 4,5-динитрометилендиоксибензол; **IX** получен также при обработке бромнитросезамина (**XI**) конц. HNO_3. Щел. гидролиз **IX** и последующее метилирование приводят к лактону 1-(3,4-диметокси-5-нитрофенил)-тетрагидро-2-оксиметилфуранкарбоновой-3 к-ты (**XII**), образующегося наряду с 4-бром-5-нитровератролом (**XIII**) при действии конц. HNO_3 на диметиловый эфир бромнитропинона (**XIV**). Авторы предполагают, что конфигурация асимметрич. центров **I** соответствует конфигурации (+)-пинорезинола. 100 *мл* сезамового масла хроматографируют на Al_2O_3, жиры вымывают петр. эфиром, после чего экстракцией эфиром (6 час. в аппарате Сокслета) извлекают масло, образующее при гидролизе (5%-ный раствор KOH в сп., 1 час) сезамин, выход 0,5 *г*, и **I**, выход 0,1—0,15 *г*, т. пл. 93—94° (из сп.). Р-р 200 *мл* сезамового масла в 1500 *мл* ацетона охлаждают (—70°, 12 час.), фильтруют, фильтрат упаривают, остаток омыляют и выделяют **I**, выход 0,3—0,35 *г*. Встряхивают (30 мин.) р-р 0,25 *г* **I** в 15 *мл* эфира и 5 *мл* конц. HCl. Эфирный слой отделяют и промывают 2 н. NaOH. Из щел. экстракта после подкисления и перегонки при 70° (т-ра бани) / 0,01 *мм* выделяют сезамол, выход 0,2 *г*, т. пл. 62—63° (из хлф.-петр. эф.); *n*-толуолсульфонат, т. пл. 86—87° (из CH_3OH). Эфирный экстракт концентрируют, остаток нагревают с 5 *мл* конц. HCl (60—70°, 15 мин.), экстрагируют эфиром, экстракт фильтруют через Al_2O_3 и выделяют **II**, т. пл. 146—147° (из сп.), не дает пикрата. Кипятят 10 мин. **II** с тиомочевиной (0,1 *г*) в 3 *мл* спирта, прибавляют пикриновую к-ту и нагревают до растворения, из продукта получают пикрат $C_{27}H_{22}O_6N_{10}S_2$, т. пл. 236—237°. 0,1 *г* **II** в лед. CH_3COOH гидрируют с 15%-ным Pd / C в **III**, выход 0,06 *г*, т. пл. 186—187° (из сп.), $\lambda_{макс}$ 2650, 2780, 2885 Å (lg ε 3,71, 2,69, 3,52), $\lambda_{мин}$ 2975 Å (lg ε 3,05); пикрат, т. пл. 162—163° (разл.; из сп.). Р-р 0,1 *г* **III** и 0,2 *г* PCl_5 в C_6H_6 кипятят 3 часа. Полученный **IV** разлагают льдом и образовавшийся **VI** метилируют (1,5 *мл* 20%-ного р-ра NaOH, 0,6 *мл* $(CH_3)_2SO_4$, 2 *мл* CH_3OH, 2 часа). После фильтрования через Al_2O_3 выделяют **VI**, выход 15 *мг*, т. пл. 149—150° (из петр. эф.), $\lambda_{макс}$ 2580, 2685, 2750 Å (lg ε 3,67, 3,68, 3,62), $\lambda_{мин}$ 3000 Å (lg ε 3,07); пикрат, т. пл. 132—133° (из сп.). 20%-ный р-р Br_2 в лед. CH_3COOH (0,5 *мл*) добавляют при охлаждении к р-ру 0,25 *г* **I** в 0,8 *мл* лед. CH_3COOH, через 10 мин. добавляют $CHCl_3$ и эфир и промывают смесь 2 н. NaOH и водой. Из органич. слоя выделяют **VIII**, выход 70 *мг*, т. пл. 191—192° (из сп.), $[\alpha]_D$ + 143° (*c* 1,74; хлф.), $\lambda_{макс}$ 2865, 2355 Å (lg ε 3,90, 3,94), $\lambda_{мин}$ 2555 Å (lg ε 2,99), а из щел. экстракта получают **VII**, выход 30 *мг*, т. пл. 82—83° (возгонка при 80° (т-ра бани) / 0,01 *мм*). Р-р 0,1 *г* **I** и 3 капли конц. HCl в 5 *мл* лед. CH_3COOH выдерживают 10 мин. при 0°, после разбавления водой и экстракции $CHCl_3$-эфиром выделяют **VIII**, выход 30 *мг*, гидролиз которого (40 *мг* **VIII**, 1 *мл* лед. CH_3COOH, 5 *мл* конц.

HCl, 60—70°, 10 мин.) приводит к **II**, выход 20 *мг*. Смесь 40 *мг* **VIII**, 0,5 *мл* лед. CH_3COOH и 1 *мл* конц. HNO_3 выдерживают 1,5 часа при 30—40° и выделяют **IX**, выход 30 *мг*, т. пл. 154—155° (из сп.), $[\alpha]_D$ — 9,7° (*c* 3,39; хлф.), $\lambda_{макс}$ 2460, 2950 A ($\lg\varepsilon$ 4,07, 3,50), $\lambda_{мин}$ 2700 A ($\lg\varepsilon$ 3,25), ИК-спектр 1782 $см^{-1}$. 1 *г* метиленового эфира 4-нитропирокатехина нагревают с 2 н. NaOH на водяной бане, через 30 мин. смесь экстрагируют эфиром, водн. р-р подкисляют и получают 4-нитропирокатехин, выход 0,6 *г*, т. пл. 175—176° (из воды), дибензоат, т. пл. 157—158° (из сп.). 50 *мг* **IX** и 5 *мл* 2 н. NaOH нагревают 30 мин. при 100°, продукт метилируют (CH_2N_2, 2 часа) и получают **XII**, выход 20 *мг*, т. пл. 157—158° (из сп.), $[\alpha]_D$ — 67,7° (*c* 3,4; хлф.), $\lambda_{макс}$ 2440, 3020A ($\lg\varepsilon$ 3,98, 3,62), $\lambda_{мин}$ 2665 ($\lg\varepsilon$ 3,08). 40 *мг* **IX** в 5 *мл* CH_3COOH гидрируют с 0,02 *г* 15%-ного Pd / C до **X**, окисляется на воздухе, N-ацетильное производное, т. пл. 222—223° (из сп.), *n*-нитробензилиденовое производное, т. пл. 219—220° (из CH_3COOH), ИК-спектр 1770, 2860, 3382 $см^{-1}$. 1,5 *г* дибромсезамина добавляют к 20 *мл* HNO_3 (*d* 1,4), перемешивают 30 час., добавляют воду и отфильтровывают 4-бром-5-нитрометилендиоксибензол, т. пл. 89—90° (из сп.). Из фильтрата после нейтр-ции и экстракции эфиром выделяют дилактон 2,3-*бис*-(оксиметилянтарной) к-ты, т. пл. 159—160° (из сп.). 0,1 *г* **XIV** и 2 *мл* HNO_3 (*d* 1,4) нагревают 30 мин., разбавляют водой, экстрагируют $CHCl_3$, экстракт нагревают 30 мин. с 2 н. NaOH (10 *мл*) и смесь экстрагируют $CHCl_3$. Из $CHCl_3$-экстракта выделяют **XIII**, т. пл. 123°, а из водно-щел. слоя получают **XII**, выход 20 *мг*. К р-ру 2 *г* сезамина в 15 *мл* CH_3COOH-$(CH_3CO)_2O$ (2 : 1) добавляют р-р 0,5 *мл* HNO_3 (1,4) в том же р-рителе (5 *мл*) (15—20°, 15 мин.). Смесь разбавляют водой и получают нитросезамин, выход 0,8 *г*, т. пл. 139—140° (из диоксана-CH_3OH), $[\alpha]_D$ — 70° (*c* 2,6; хлф.). 0,5 *г* нитросезамина дают при бромировании (8 *мл* р-ра Br_2 в $CHCl_3$, 1 : 10) **XI**, выход 0,5 *г*, т. пл. 199—200° (из диоксана-CH_3COOH), $[\alpha]_D$ — 37° (*c* 2,7; хлф.). 0,3 *г* **XI** и 5 *мл* HNO_3 (*d* 1,4) выдерживают 30 мин. при 50° и выделяют 5-бром-1,2-метилендиокси-4 нитробензол, выход 20 *мг*, т. пл. 153—154° (из сп.). УФ-спектры сняты в спирте. Часть XXII см. J. Chem. Soc., 1950, 71. Л. Б.

25839. Производные нафтохинонов. XI. Пигменты из морского ежа. VI. Курода, Окадзима (Derivativess of naphthoquinones. XI. The pigments from the sea-urchinse. VI. Kuroda Chika, Okajima Masaye), Proc. Japan. Acad., 1953, **29**, № 1, 27—28 (англ.)

Шиконин содержащий 2-(α-оксиалкил)-нафтохинонную группировку, легко метилируется действием CH_3-OH + HCl; наличие этой же группировки в спинохроме M_1 подтверждено образованием в аналогичных условиях метильного производного, т. пл. 185°. Подтверждено предположение об идентичности спинохрома M_2 (из *Heliscedaris crassispina*) и спинохрома B_1 (из *Strongylocentrotus pulcherrimus*) получением одинакового ацетата триметилового эфира (5-ацетокси-2, 3,7-триметоксинафтохинона-1,4), т. пл. 74—74,5°. При перегонке с Zn-пылью из спинохромов Aka$_1$, B_1 и M_1 получен нафтарин, в последнем случае с плохим выходом.

Chem. Abstrs, 1954, 48, № 8, 14492d. Gordon G. Evans.

25840. Производные нафтохинонов. XII. Пигменты из морского ежа. VII. Курода, Окадзима (Studies on the derivatives of naphthoquinones. XII. The pigments from the sea-urchins. VII. Kuroda Chika, Okajima Masaye), Proc. Japan Acad., 1954, **30**, № 10, 982—986 (англ.)

Приведены кривые спектров поглощения спинохромов M_2, B_1, B_2, F, Aka, M_1 (выделенных из игл морского ежа), в том числе после прибавления р-ра GeO_2, которая дает с нафтохинонами, содержащими OH-группы в орто-положении, окрашивание с изменением спектров. Спектры M_2 и B_1 (2,3,6,8-тетраоксинафтохинона-1,4) одинаковы, спектры M_1 (2,5,8,*x*-тетраоксинафтохинон-1,4-оксикротоновой-3 к-ты) и B_2 близки между собой, но не совпадают. Спинохромы B_1, Aka (2,3,5,7,8-пентаокси-6-метилнафтохинона-1,4), F, M_1 и синтетич. спиназалин (2,3, 5,8-тетраоксинафтохинона-1,4) при действии GeO_2 меняют окраску со смещением кривой поглощения, что указывает на орто-положение OH-групп. При восстановительном ацетилировании (BA) F получено в-во с т. пл. 219—219,5°, содержащее ~55,8% C и 4,5% H. При BA M_2 получено в-во состава $C_{10}H_2O_6(CH_3CO)_6$, не дающее депрессии т-ры плавления с продуктом BA B_1. Очищ. тестахром M_1, т. пл. 192,5—193°, обладает составом $C_{16}H_{14}O_{11}$, напоминает спинохром; очищ. тестахром M_2 отличается от других пигментов, выделенных из морского ежа. Я. К.

25841. Шикимовая кислота и диазометан. Греве, Бокранц (Shikimisäure und Diazomethan. Grewe Rudolf, Bokranz Arthur), Chem. Ber., 1955, **88**, № 1, 49—56 (нем.)

Показано, что при действии избытка CH_2N_2 (**I**) на шикимовую к-ту (2,3,4,5-тетрагидрогалловая к-та) (**II**) возникает пиразолиновое основание (**III**). Нагревание **III** сопровождается дегидратацией и ароматизацией в индазол (**IV**). Триацетилшикиминовая к-та (**V**) дает с **I** пиразолиновое производное (**VI**), которое при нагревании отщепляет N_2 с образованием смеси изомерных эфиров — метилового эфира 6-метил-**V** (**VII**) и (**VIII**) с преобладанием **VII**. Последние разделяют через

III R=H, R'=CH₃; VI R=CH₃CO, R'=CH₃; VIII R=CH₃CO; X R=H

кристаллич. производные (**IX**), т. пл. 104°, и (**X**) т. пл. 166°, полученные обработкой **VII** и **VIII** р-ром следов CH_3ONa в CH_3OH. При гидрировании над Pt (из PtO_2) **IX** поглощает более 1 моля H_2, что происходит за счет восстановления OH-группы в аллильном положении, а **X** не поглощает H_2. В ИК-спектре (приведены кривые) **IX** обнаружена дитретичная двойная связь, в **X**—циклопропановое кольцо. Строение **IX** как метилового эфира 6-метил-**II** доказано аналогичными превращениями метилового эфира 4,5-изопропилиденшикимовой к-ты (**XI**) при действии **I** через пиразолиновое производное (**XIa**) в метиловый эфир 6-метил-4,5-изопропилиденшикимовую к-ту (**XII**), при нагревании которой с CH_3COOH получают **IX**. Обработкой хлорангидрида **V** (**XIII**) действием **I** получают диазокетон, перегруппировка последнего по Вольфу и омыление приводит к оптически активной 3,4-диокси-6-метилциклогексен-(5)-илиденуксусной к-те (**XIV**). **IV** получают смешиванием р-ра 1 *г* **II** в диоксане с эфир. р-ром избытка **I** (~0°, 24 часа). Упаривают эфир и избыток **I**, получают **III**, выход 1,3 *г*, $[\alpha]_D^{21}$ — 138° (*c* 3; сп.). **III** нагревают в вакууме с выделением N_2, получают **IV**, выход 0,22 *г*, т. пл. 148° (из воды). **VI** синтезируют аналогично, выход 96,3%, $[\alpha]_D^{22}$ + 27° (*c* 3,5; сп.). При нагревании в вакууме отщепляют N_2, отбирают фракцию (A), т. кип. 160—165° / 0,03 *мм*, из которой выделяют **VII**, выход 87%, т. кип. 160°/0,02 *мм*, $[\alpha]_D^{27}$ — 128° (*c* 3; сп.). **IX** и **X** получают следующим образом: 1,76 *г* A растворяют в абс. CH_3OH и добавляют следы CH_3ONa, выдерживают (15 час., ~20°), р-ритель упаривают в вакууме, остаток растворяют в воде и р-р подают на катионообменник (амберлит

IR-120). Р-р упаривают со спиртом досуха, остаток в кипящем $(CH_3)_2CHOH$ при охлаждении выделяет X, выход 70 *мг*, т. пл. 166°, $[\alpha]_D^{19} - 3°$ (*с* 1; сп.). Из маточного р-ра выделяют IX, выход 52%, т. пл. 104° (из бзл.), $[\alpha]_D^{20} - 150°$ (*с* 1; сп.). Омылением 0,1 н. NaOH в CH_3OH (~ 20°, 12 час.) IX превращают в 6-метил-II, выход 67%, т. пл. 165° (из $CH_3COOC_2H_5$), $[\alpha]_D^{19} - 169°$ (*с* 1,8; сп.). 4,1 *г* XI смешивают с избытком эфир. р-ра I, выдерживают на холоду (48 час.), упаривают в вакууме, получают XIa, выход 4,6 *г*, $[\alpha]_D^{20} - 1°$ (*с* 2,3; сп.). XIa нагревают в вакууме, перегоняют, получают XII, выход 66%, т. кип. 135—140°/0,02 *мм*, $[\alpha]_D^{20} - 46°$ (*с* 1,9; сп.). При нагревании с 40%-ной CH_3COOH XII переводят в IX, выход 71%, т. пл. 104°. XI переводят обычным методом в метиловый эфир 3-ацетил-4,5-изопропилиденшикимовой к-ты, т. пл. 75°, который превращают описанным способом в метиловый эфир 3-ацетил-6-метил-4,5-изопропилиденшикимовой к-ты, выход 91%, т. кип. 130°/0,08 *мм*, $[\alpha]_D^{21} - 83°$ (*с* 1,7; сп.). Р-р 0,61 *г* V в 2 *мл* $CHCl_3$ нагревают с 2 *мл* $SOCl_2$ (2 часа) и выделяют XIII, выход 80%, т. кип. 150—155°/0,03 *мм*. XIII при растворении в CH_3OH переходит в метиловый эфир II. Р-р 2,3 *г* XIII в абс. эфире прибавляют по каплям в охлажд. эфир. р-р I. Смесь выдерживают (12 час., 0°), упаривают, смешивают с 100 *мл* $C_6H_5CH_2OH$ и 80 *мл* $C_6H_5N(CH_3)_2$ и нагревают до 180°. Охлаждают после окончания выделения N_2, разбавляют эфиром, упаривают эфир и $C_6H_5CH_2OH$ в вакууме, остаток перегоняют, т. кип. 200°/0,03 *мм*. Бензиловый эфир растворяют в 20 *мл* CH_3OH, смешивают с 20 *мл* 20%-ной NaOH и смесь нагревают в токе N_2 (1 час). Разбавляют водой и экстрагируют эфиром. Водн. слой подкисляют, упаривают, получают XIV, выход 0,24 *г*, т. пл. 210—212° (разл., из воды), $[\alpha]_D^{20} - 88°$ (*с* 0,5; вода), $\lambda_{макс}$ 260 *мμ* (сп.), lg ε 4,27. XIV действием I переводят в метиловый эфир, выход 84%, т. пл. 96° (из этилацетата-петр. эф.), $\lambda_{макс}$ 267 *мμ*, lg ε 4,31 (сп.). Из метилового эфира XIV с $(CH_3CO)_2O$ в среде C_5H_5N (~ 20°, 12 час.) получают диацетат, т. пл. 63°, $[\alpha]_D^{20} - 130°$ (*с* 2; сп.). Аналогично получают дибензоильное производное, т. пл. 117° (из сп.). Г. В.

25842. Флавонольные глюкозиды (*Phytolacca dioica* L.). **Дёлофё** [Los glucosidos flavonolicos (*Phytolacca dioica* L.) Deulofeu Venancio], Bol. Soc. quim. Peru, 1954, 20, № 2, 77—76 (исп.)

Обзор работ по выяснению строения глюкозидов омбуозида и рутина, выделенных из листьев *Phytolacca dioica* L. Библ. 13 назв. Э. Г.

25843. Конформация эпимеров катехина и галлокатехина. Робертс (The conformations of the epimers of catechin and gallocatechin. Roberts E. A. H.), Chemistry and Industry, 1955, № 22, 631 (англ.)

Приводятся значения R_f (в $C_4H_9OH + CH_3COOH$) для (—)-эпигаллокатехина (I) 0,47, (+)- или (—)-галлокатехина (II) 0,57, (—)-эпикатехина (III) 0,65, (+)-или (—)-катехина (IV) 0,75, галлового эфира I 0,72, галловых эфиров II 0,71, галлового эфира III 0,86, галлового эфира IV 0,86. На том основании, что I имеет более низкое значение R_f, чем II, I приписана эпиструктура (аналогия III — IV). Однако различия значения R_f для галловых эфиров I и II или III и IV не наблюдается. Резкое увеличение R_f наблюдается при появлении водородной связи между OH-группой у $C_{(3)}$ и O-гетероатомом piранового кольца, имеющего структуру (V). Так как III содержится в чайном листе в большем кол-ве, чем IV, предполагается, что в III (а также в I) OH-группа у $C_{(3)}$ находится в термодинамически более устойчивом экваториальном положении. Очень высокое значение R для II и IV объясняется наличием водородной связи которая может появиться только при аксиальном положении 3-OH-группы в этих соединениях. Г. С.

25844. Пигменты цветов. I. Дальнейшее изучение структуры стиллопсина. Сейкел, Хейнс, Томпсон (Flower pigments. I. Further studies on the structure of stillopsin. Seikel Margaret K., Haines Anne L., Thompson Harriet D.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 5, 1196—1200 (англ.)

Строение стиллопсина (I) — глюкозида 3,4,2′,4′,5′-пентаоксихалкона из *Coreopsis stillmanii* (Seikel, Geissman, J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, 5720; ср. РЖХим, 1954, 19886) подтверждено синтезом 3′,4′,6,7-тетраацетоксифлаванона (II) и его выделением после гидролиза октаацетата I и повторного ацетилирования. Глюкоза идентифицирована в гидролизате I хроматографированием на бумаге после удаления к-ты анионитом. II получен (в скобках — выход в % и т. пл. в °С) из 2,4,5-триоксиацетофенона (III), (9,5, 200—202) через 3,4,2′,4′,5′-пентаоксихалкон—стиллопсидин (IV) (16,5, 225), пентаацетат IV (т. пл. 154,5°) и 3′,4′,6,7-тетраоксифлаванон (V) (54, 216, разл.). Приведены данные УФ-спектров (в абс. сп.). II, III, IV, V и ацетата IV. С. Б.

25845. Подтверждение строения биоханина-А. Бос (Confirmation of the constitution of biochanin-A. Bose J. L.), J. Scient. and Industr. Res., 1954, 13, № 9, 671—672 (англ.)

Выделенный из разных растений биоханин-А (I) (см. РЖХим, 1954, 30669) идентичен с синтетич. 5,7-диокси-4′-метоксиизофлавоном (РЖХим, 1954, 12700) по УФ-спектрам (приведена кривая) и т-ре плавления диацетатов. Ольмелин (Гахокидзе, Ж. прикл. химии, 1950, 23, 789) должен иметь иное строение. 5-ацетил-7-метил-I, $C_{19}H_{16}O_6$, т. пл. 198° (из сп.); 7-монобензоил-I, $C_{23}H_{16}O_6$, т. пл. 168—169° (из сп. + этилацетата); 7-монобензил-I, $C_{23}H_{18}O_5$, т. пл. 188—189° (из хлф.). С. Б.

25846. Химическое исследование *Vitex peduncularis* Wall. Шарма (Chemicall examination of *Vitex peduncularis* Wall. Sharma V. N.), J. Scient. and Industr. Res., 1955, (B—C) 14, № 6, B267—270 (англ.)

В коре и листьях *V. peduncularis* содержится (соответственно 0,07 и 0,05%) флавон $C_{16}H_{14}O_7$ (I), идентичный с витексином (Nakaoki, J. Pharmac. Soc. Japan, 1944, 11A, 57) — аглюконом глюкозида сапонарина из *Saponaria officinalis* и *V. littoralis*. I извлекают спиртом (~ 20°), экстракт обезжиривают (петр. эф.), удаляют примеси (осаждают эф. и петр. эф. из спирт. р-ра), т. пл. 259° (разл., из водн. пиридина). Пентаацетат I, т. пл. 252° (из лед. CH_3COOH). Действием H_2O_2 на I в щел. среде получена *п*-оксибензойная к-та (II), сплавлением I со щелочью (180°, 0,5 часа) — II и флороглюцин, нитрованием I (20%-ная HNO_3) — тетранитроапигенин. В. Н.

25847. Химический состав видов *Erigeron* (*Compositae*) II. Об *Erigeron annuus* L. (2). Имаи, Маяма (ヒメジョオン属の成分. 第2報. ヒメジョオンの成分について.その2. 今井続雄，眞山節子), 薬學雑誌, Якугаку дзасси, J. Phamac. Soc. Japan, 1953, 73, № 2, 131—134 (япон.)

Из метанольного экстракта цветов *E. annuus* и *E. macranthus* эфиром извлечен кверцетин, а этилацетатом — флавоновый глюкуронид $C_{21}H_{18}O_{11} \cdot H_2O$ (I), т. пл. 335—342° (разл.; из изопропанола). После гидролиза I 5%-ной HCl в 50%-ном водн. CH_3OH (нагревание, 15—20 час.) выделен апигенин (II). Метилированием I (CH_2N_2) получен диметиловый эфир I $C_{23}H_{22}O_{11} \cdot 3H_2O$, т. пл. 246—247,5° (из CH_3OH), при гидролизе отщепляющий 5,4'-диметил-II. Хроматографированием на бумаге в восходящем токе с р-рителями бутанол-CH_3COOH-вода (4 : 1 : 2) или коллидином в гидролизате I идентифицирована глюкуроновая к-та (III). В I остаток III связан с атомом $C_{(7)}$ молекулы II. Сообщение I см. РЖХимБх, 1956, 487. В. Н.

25848. **Антохлоровые пигменты. IX. Структура ауронового пигмента из** ***Cosmos sulfureus*****, «Orange Flare» и «Yellow Flare». Гейсман, Джерд** (Anthochlor pigments. IX. The structure of the aurone pigments of *Cosmos sulfureus*, «Orange Flare» and «Yellow Flare». Geissman T. A., Jurd Leonard), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 17, 4475—4476 (англ.)

Исследованы пигмент сульфуретин (I) и его гликозид сульфуреин, изолированные ранее (Shimokoriyama M., Hattori, J. Amer. Chem. Soc., 1952, **75**, 1900) из *Cosmos sulfureus*. На основании изучения спектров поглощения I и его триметилового эфира, R_f бумажных хроматограмм, окраски I в щел. р-ре, авторы подтверждают, что I является 6, 3', 4'-триметоксиауроном, как это и предполагали предыдущие исследователи. По мнению авторов, интерес представляет тот факт, что темнооранжевые и лимонно-желтые сорта *Cosmos sulfureus* («Orange Flare» и «Yellow Flare») содержат приблизительно равные кол-ва сульфуреина и кореопсина. Цвет оранжевых цветов зависит от присутствия красного пигмента, структура которого в настоящее время еще выясняется. Н. М.

25849. **Антохлоровые пигменты. X. Ауреузин и цернуозид. Гейсман, Харборн** (Anthochlor pigments. X. Aureusin and cernuoside. Geissman T. A., Harborne J. B.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 17, 4622—4624 (англ.)

Глюкозид ауреузин (I), выделенный из *Antirrhinum majus* (Seikel, Geissman, J. Amer. Chem. Soc., 1950, **72**, 5725 после метилирования $(CH_3)_2SO_4$ (кипячение 20 час.) и отщепления остатка глюкозы (нагревание с 1 н. HCl в водн. сп., 5 час.), образует 6-окси-4,3', 4'-триметоксиаурон (II). Глюкозид цернуозид (III), найденный вместе с I в *Oxalis cernua* (РЖХим, 1954, 19934) при такой же обработке дает 4-окси-6,3',4'-триметоксиаурон I является 6-глюкозидным, а III — 4-глюкозидным производным ауреузидина — 3',4',4,6-тетраоксиаурона (в оригинале — триоксиаурона). Выводы сделаны по сравнению УФ-спектров глюкозидов, продуктов их метилирования и гидролиза и синтетич. ауронов (А) и по наблюдению сдвигов $\lambda_{макс}$ под влиянием $AlCl_3$ (РЖХим, 1955, 16485) и C_2H_5ONa. Синтез А — из эквимол. кол-в соответствующих кумаранона и альдегида (в лед. CH_3COOH + конц. HCl, 3—5 часа, ~20°, кристаллизация из сп.): II (из 6-окси-4-метоксикумаранона и вератрового альдегида), т. пл. 268—270° (разл.); 4'-окси-4,6,3'-триметокси-А (из 4,6-диметоксикумаранона (IV) и ванилина), т. пл. 232—233°; 3'-окси-4,6,4'-триметокси-А (из IV и изованилина), т. пл. 190°, 4'-окси-4,6-диметокси-А (из IV и *n*-оксибензальдегида), т. пл. 274°; 3'-окси-4,6-диметокси-А (из IV и *м*-оксибензальдегида), т. пл. 214—215°. Приведены и обсуждены данные и кривые УФ-спектров. В. Н.

См. также: Углеводы и родств. соед. 25237. Терпены 26213, 27029—27032, 27036, 27044, 27045. Стероиды 24907, 26964—26967, 26991, 26992; 8570Бх, 8571. Бх. Алкалоиды 24846, 24906, 25522. Витамины 26957—26963. Антибиотики 26970—26984; 8422Бх. Аминокислоты и белки 26969; 8436Бх, 8474Бх, 8480—8482Бх, 8498Бх, 8503Бх, 8505—8508Бх. 8643Бх. Др. природн. в-ва 8616Бх, 8839Бх.

ХИМИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ

25850. **Химия макромолекул. Штаудингер** (Die makromolekulare Chemie. Staudinger H.), Chimia, 1955, **9**, № 10, 225—232 (нем.)

Обзорный доклад. Библ. 27 назв. Х. Б.

25851. **Спиральная конфигурация цепи полимера. Симаноути, Мидзусима** (On the helical configuration of a polymer chain. Shimanouchi Takehiko, Mizushima San-ichiro), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 4, 707—711 (англ.)

Дано решение для задачи, связывающей координаты атомов цепи полимера с межатомными расстояниями, валентными углами и углами внутреннего вращения атомных групп вокруг ординарных связей. Это позволяет математически предсказать конфигурацию цепи полимера на основании данных, полученных при исследовании низкомолекулярных соединений. Выведенные ур-ния использованы для нахождения стабильных конфигураций цепей *н*-парафинов, белков и целлюлозы. Среди найденных таким образом конфигураций цепей имеются уже известные, полученные ранее другими методами. Они получаются как частные решения общей задачи при соответствующем значении определенных параметров. Таким путем для молекулярных цепей белков среди прочих конфигураций найдена вытянутая β-форма и α-спираль, для *н*-парафинов — вытянутая форма. Для целлюлозы и полиоксиметилена найдены конфигурации цепей, согласующиеся с опытными данными. Н. А.

25852. **Структура молекулы полиэтилена. V. Влияние разветвления цепей и молекулярного веса на физические свойства. Сперати, Франта, Старк-Уэтер** (The molecular structure of polyethylene. V. The effect of chain branching and molecular weight on physical properties. Sperati C. A., Franta W. A., Starkweather H. W., Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1953, **75**, № 24, 6127—6133 (англ.)

Изучалось влияние короткого цепного разветвления, цепного длинного разветвления и мол. веса полиэтилена на вязкость, предел вынужденной эластичности, плотность, предельное удлинение, напряжение при разрыве, точку плавления, точку пенетрации и сорбцию реактивов. Степень кристалличности образцов определялась по плотности с точностью ±0,3—0,5%. Мол. вес определялся по вязкости расплава. Максим. вязкость достигала 10^7 *пуаз*, кристалличность менялась от 40 до 80%. При постоянной плотности жесткость не зависит от вязкости расплава. Кристалличность определяет механич. свойства полиэтилена, а также влияет на такие свойства, как точка плавления, точка пенетрации и сорбция реактивов, которые так же, как предел вынужденной эластич-

ности и жесткость, не зависят от мол. веса. Короткие цепные разветвления обусловливают кристаллизацию и незначительно влияют на вязко-эластические свойства полимера. Длинные цепные разветвления мало влияют на плотность твердого полимера, но определяют вязко-эластические свойства. Авторы считают, что большая часть различий между образцами объясняется изменением трех независимых факторов, которые характеризуют любой образец полиэтилена, а именно: среднего значения мол. веса, величины короткого цепного разветвления и степени длинного цепного разветвления. Приведены эмпирич. ур-ния, связывающие различные физ. свойства полиэтилена. Сообщение IV см. РЖХим, 1956, 990. С. З.

25853. Микроструктура диеновых полимеров. II. Полиизопрены и полибутадиены, полученные при высоких давлениях. **Ричардсон** (The microstructure of diene polymers. II. Polyisoprenes and polybutadienes prepared at high pressures. Richardson W. S.), J. Polymer Sci., 1954, **13**, № 70, 321—324 (англ.; рез. франц., нем.)

Методом ИК-спектров показано, что микроструктура полимеров изопрена и бутадиена (состав по группировкам 1, 2, 3, 4, и *цис-* и *транс-*1,4), полученных при полимеризации в массе при давл. 5700—10 000 *кг/см*² при 30° в присутствии перекиси бензоила, мало отличается от микроструктуры полимеров, полученных при нормальном давлении. Сообщение I см. РЖХим, 1955, 28709. И. П.

25854. Инфракрасный дихроизм найлона и полиэтилентерефталата. **Куинн, Стил** (Infra-red dichroism of nylon and polyethylene terephthalate. Quynn Richard G., Steele Richard), Nature, 1954, **173**, № 4417, 1240 (англ.)

Исследован ИК-дихроизм пленок найлона 66 (I) (полосы 3310, 3075, 2930 и 2860 *см*⁻¹) и полиэтилентерефталата (II) (полосы 1021 и 975 *см*⁻¹), растянутых в 2—6 раз. Все полосы I при низких растяжениях обладают параллельным (||) дихроизмом, а при больших растяжениях перпендикулярным (⊥) дихроизмом. Полоса 3075 *см*⁻¹ сильнее меняет свой дихроизм и раньше переходит от || дихроизма к ⊥, чем остальные полосы. Полосы II, наоборот, обладают ⊥ дихроизмом при малых растяжениях и || дихроизмом при больших растяжениях. Нерастянутые пленки II и в меньшей степени I также обладают дихроизмом, хотя рентгенографические данные и двойное лучепреломление не указывают на наличие ориентации цепей. Это показывает, что при помощи ИК-дихроизма можно обнаружить ориентацию цепей, недоступную для рентгенографического или оптического исследования. Авторы объясняют изменение знака дихроизма при растяжении тем, что аморфные области в растянутой пленке ориентированы почти под прямым углом к кристаллическим (РЖХим, 1955, 16094) и что при малых растяжениях ИК-дихроизм определяется главным образом аморфными областями, а при больших — кристаллическими. Указывается также на возможность объяснения части полученных результатов при помощи гипотезы о спиральной структуре цепей синтетич. полимеров (РЖХим, 1956, 13080). О. П.

25855. Спектрографическое определение констант диссоциации в высокополимерных веществах. **Шауэнштейн** (Spektrographische Messung der Dissoziationskonstante bei hochpolymeren Stoffen. Schauenstein E.), Mikrochim. acta, 1955, № 2-3, 481—489 (нем.; рез. англ., франц.)

Диссоциированные и недиссоциированные оксифенильные группы тирозина, входящего в состав многих белков, дают резко отличные максимумы световой абсорбции в УФ-области спектра. Определение коэфф. экстинкции в условиях полного отсутствия диссоциации (ε_1), полной диссоциации (ε_2) и частичной диссоциации (ε_x), соответствующих тому или иному значению pH, дает возможность найти степень диссоциации (α) из ур-ния $\alpha = (\varepsilon_x - \varepsilon_1)/(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)$. Из значения pH, соответствующего $\alpha = 0,5$, может быть найдена константа диссоциации фенильных групп. При переходе от свободной аминокислоты к белкам константа диссоциации сильно изменяется. Однако пептидное связывание карбоксильных и аминогрупп тирозина само по себе не приводит к значительному изменению p*K* тирозина. Автором показано, что основная причина наблюдаемого эффекта заключается в связывании фенильных гидроксилов белковых молекул водородными мостиками. Если кривые $\alpha = f$ (pH) для белков, по сравнению с аналогичной кривой для свободного *l*-тирозина, оказываются параллельно смещенными в сторону более высоких значений pH, то это свидетельствует о полном подавлении диссоциации, т. е. о полном связывании фенильных групп водородными мостиками. При частичном же их связывании смещение кривой сопровождается изменением ее формы. Изучение этих кривых дает колич. характеристику степени блокирования, что является показателем образования межмолекулярных связей. Это дает возможность сопоставления с толщиной мицелл и дает новый критерий для суждения о процессах, имеющих место при полимеризации и ориентации молекул фибриллярных белков. С. Г.

25856. Конфигурация молекул растянутого полиизобутилена. **Ликуори** (Molecular configuration of stretched polyisobutilene. Liquori A. M.), Acta crystallogr., 1955, **8**, № 6, 345—347 (англ.)

Проведен анализ возможных конфигураций молекулярной цепи растянутого полиизобутилена. Показано, что существуют две стереохимически приемлемые спиральные конфигурации молекулы полиизобутилена, согласующиеся с ранее известными данными: значением периода *c* = 18,63 A, величиной шага спирали 2,33 A и наличием восьми мономерных единиц в одном периоде. Это спирали с 5 или 7 витками, приходящимися на период. Первая возможна при значении валентного угла C — C — C в 114°, вторая при величине этого угла 109°. Выбор между ними был проведен на основании расчета фурье-трансформации по способу, предложенному ранее (Crick F. H. C. и др., Acta crystallogr., 1952, **5**, 581), и на основании сравнения расчетных данных с опытными. Хорошее совпадение получено только для спирали с 5 витками в периоде. Эта структура согласуется также с рядом физ. свойств полиизобутилена. Н. А.

25857. К исследованию вопроса о трехмерной структуре поливинилового спирта. **Таневский** (Przyczynek do badań nad usieciowaniem polialkoholu winylowego. Taniewaski M.), Przem. chem., 1955, **11**, № 6, 302—304 (польск.; рез. русс., англ.)

Растворимость поливинилового спирта (I) в воде зависит от мол. веса полимера и от кол-ва гидроксильных групп. Понизить ее можно увеличением мол. веса полимера или уменьшением кол-ва гидроксильных групп. Определено влияние добавок двуосновных к-т (щавелевой и малеиновой) к водным р-рам I и влияние т-ры на образование трехмерной структуры и водорастворимость пленок, изготовленных из таких р-ров. Оптимальные условия: отношение кол-ва к-ты к I равно 0,3 (и больше): 1; т-ра образования трехмерной структуры 150—190°. Понижение водорастворимости модифицированных таким путем пленок I автор объясняет образованием мостиков типа сложных и простых эфиров. Полученные модифицированные пленки характеризуются хорошей водостойкостью. Д. Т.

25858. Размеры цепей полистирола: зависимость от молекулярного веса и растворителя. Нотли, Дебай (The extension of polystyrene chains: Dependence on molecular weight and solvent. Notley N. T., Debye P. J. W.), J. Polymer Sci., 1955, **17**, № 83, 99—106 (англ.; рез. франц. нем.)

С целью точного определения зависимости размеров молекул полистирола (I) от мол. веса M исследовано рассеяние света р-рами фракционированного I в циклогексане при 34, 43 и 57° и в толуоле при 20°. Измерения производились при помощи описанного ранее (Flory P. J. Principles of polymer chemistry. Cornell Univ. Press, Ithaca, 1953, p. 284) прибора в интервале углов 135—45°. Исследованные образцы I получены блочной полимеризацией с перекисью бензоила при т-рах 40—120° и подвергнуты тщательному 4-кратному фракционированию. Полученные зависимости среднего квадрата расстояния между концами цепи L^2 от M (при M $6\cdot10^5$—$5\cdot10^6$) во всех четырех случаях выражаются эмпирич. ф-лами $L^2 = (k_1M^a)^2$ или $L^2 = k^2(M-b)$, использованными также ранее (РЖХим, 1954, 37530). При переходе от циклогексана при 34° к толуолу при 20°, что соответствует постепенному улучшению р-рителя, константы k_1, a, k и b монотонно (за исключением k_1) меняются соответственно от 0,687 до 0,196, от 0,500 до 0,610, от 0,687 до 1,069 и от 0 до 243 000. Авторы делают вывод, что ф-ла типа $L^2 = k^2(M-b)$ хорошо описывает зависимость L^2 от M в широком интервале M, а отклонения от линейной зависимости проявляются при малых M, выходящих за пределы возможности измерения L^2. О. П.

25859. Отчет об измерении молекулярного веса стандартных образцов полистирола. II. Международное объединение по чистой и прикладной химии. Франк, Марк (Report on molecular-weight measurements of standard polystyrene samples. II. International union of pure and applied chemistry. Frank H. P., Mark H. E.), J. Polymer Sci., 1955, **17**, № 83, 1—20 (англ.; рез. франц., нем.)

Представлены результаты определений мол. веса стандартной гомог. фракции полистирола (выделенной тщательным фракционированием методом дробного осаждения), проведенных на основании изучения вязкости, осмотич. давления, светорассеяния и скорости седиментации в 13 лабораториях различных стран (предыдущее сообщение см. РЖХим, 1954, 10376). В качестве р-рителей применялись толуол и метилэтилкетон (соответственно хороший и плохой р-рители). Приведены краткие описания методов и условий измерений, принятых в каждой лаборатории, произведено сравнение полученных результатов и подробно обсуждены возможные причины наблюдавшихся расхождений в результатах измерений светорассеяния и осмотич. давления. Сходимость вискозиметрич. и седиментационных данных вполне удовлетворительна. И. П.

25860. К вопросу о распределении продуктов поликонденсации по молекулярным весам. Грилль (Ein Beitrag zur Molekulargewichtsverteilung bei Polykondensationsprodukten. Griehl Wolfgang), Faserforsch. und Textiltechnik, 1955, **6**, № 6, 260—268 (нем.; рез. англ., русс.)

Для характеристики неравномерности распределения по мол. весам продуктов поликонденсации изучалось соотношение средневесовых (M_1) и среднечисленных (M_2) мол. весов полиэтилентерефталата и перлона Л. Значения M_2 находились путем определения аминных и карбоксильных конечных групп. Для нефракционированных образцов полиэтилентерефталата получено ур-ние: $[\eta] = 1{,}27\cdot10^{-4}\ M_2^{0,86}$. Проведенное аналогичными способами изучение фракций привело к ур-нию: $[\eta] = 0{,}90\cdot10^{-4}M_1^{0,87}$. Это различие двух зависимостей свидетельствует о значительной молекулярной неоднородности изученных продуктов. Для более точной характеристики неоднородности применен метод «титрования по мутности», позволяющий строить кривые распределения без проведения фракционирования. Полученные таким образом для перлона кривые распределения также соответствуют предусматриваемому теорией Флори нормальному распределению. Исключения составляют продукты так называемой скоростной полимеризации и полимеризаты, полученные путем непрерывной конденсации. Обсуждается вопрос о причинах волнообразной в этом случае формы кривой зависимости степени полимеризации от времени. С. Г.

25861. Определение молекулярного веса поливинилпирролидона. II. Леви, Франк (Determination of molecular weight of polyvinylpyrrolidone. II. Levy Gabor B., Frank H. P.), J. Polymer Sci., 1955, **17**, № 84, 247—254 (англ.; рез. франц., нем.)

Исследована зависимость вязкости водн. р-ров поливинилпирролидона от мол. веса. Особое внимание уделено фракционированию полимера при помощи систем вода — ацетон и метанол — эфир. Получены зависимости: $[\eta] = 5{,}65\cdot10^{-2}M^{0,55}$ (для нефракционированных образцов) и $[\eta] = 6{,}75\cdot10^{-2}\ M^{0,55}$ *мл/г* (для фракционированных образцов). Для вязкости р-ров поливинилпирролидона в метаноле и $CHCl_3$ получены соответственно ур-ния: $[\eta] = 2{,}3\cdot10^{-2}\ M^{0,65}$ и $[\eta] = 1{,}94\cdot10^{-2}\ M^{0,64}$ *мл/г*. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1954, 19698. И. П.

25862. Исследование в ультрацентрифуге молекулярных характеристик сополимера винилхлорида и винилцианида. Прати (Studio ultracentrifugale delle caratteristiche molecolari di un copolimero cloruro-cianuro di vinile. Prati Giovanni), Gazz. chim. ital., 1955, **85**, № 5-6, 757—768 (итал.)

Приводятся результаты измерений констант седиментации s_0 и диффузии D_0 девяти фракций образца сополимера винилхлорида и винилцианида, полученных двойным осаждением CH_3OH из ацетонового р-ра. s_0 и D_0 получены обычным путем, они удовлетворяют ур-ниям: $s_0 = 1{,}19\cdot10^{-2}\ M^{0,66}$ (ед. Сведберга) и $D_0 = 1{,}2\cdot10^3\ M^{-0,4}$ (ед. 10^7 *см²/сек*). По мнению автора, этот результат указывает на то, что макромолекулы исследованного полимера в р-ре обладают конфигурацией непроницаемых для р-рителя клубков. Мол. вес 1-й и 2-й фракции совпадает и равен 110 000; для 9-й фракции M=2660. Стандартный метод Шульца применен для построения дифференциальной функции распределения по M; она характеризуется сильной положительной асимметрией и максимумом вблизи 33 000; для нефракционированного полимера M=39800 (по ф-ле Сведберга). Зависимость коэфф. взаимодействия k_s от M при $M>3\cdot10^4$ выражается ф-лой $k_s = \text{const}\ M^{1,08}$; высказано предположение, что асимметрия макромолекулы растет с M. Осмометрич. мол. вес фракций больше мол. веса, определенного по ф-ле Сведберга, различие возрастает с уменьшением мол. веса. Этот результат автор связывает с возможной утечкой низкомолекулярных фракций через мембрану осмометра. С. Ф.

25863. Растворы полиметакриловой кислоты. Часть 1. Молекулярные веса и вторые вириальные коэффициенты недиссоциированной кислоты. Арнолд, Каплан (Solutions of polymethacrylic acid. Part 1.— Molecular weights and second virial coefficients of the undissociated acid. Arnold R., Caplan S. R.), Trans. Faraday Soc., 1955, **51**, № 6 857—863 (англ.)

Изучены свойства р-ров полиметакриловой к-ты, ионизация которой подавлялась добавлением сильного электролита. Метакриловая к-та полимеризовалась с применением в качестве инициатора системы $Fe^{2+} + H_2O_2$. Среднечисленные мол. веса полученных фракций $96 \cdot 10^3$—$660 \cdot 10^3$. Из кривой распределения по мол. весам найдены средневесовые значения мол. весов M_w. Сравнение M_w со значениями, полученными из светорассеяния р-ров полимера в 0,114 н. HCl, показало хорошее совпадение. Измерение характеристич. вязкости Na-солей в 2 *M* р-ре $NaNO_3$ и сопоставление ее со значениями мол. весов, найденными из осмотич. определений в р-рах 0,1 и 1 н. HCl, приводит к зависимости: $[\eta] = 4{,}49 \cdot 10^{-4} M^{0,65}$. Из данных по светорассеянию и для ряда фракций из осмотич. определений найдены значения второго вириального коэфф. В: 0,165—$2{,}40 \cdot 10^3$ *см³моль г⁻²*. Ю. Л.

25864. Данные по светорассеянию очень сильно разбавленных растворов полистирола. Франк (Light scattering data of extremely dilute polystyrene solutions. Frank H. P.), J. Polymer Sci., 1955, **17**, № 83, 130—133 (англ.)

С целью проверки гипотезы о том, что наблюдавшийся (РЖХим, 1955, 16096) максимум на кривой зависимости η_{sp}/c от c (η_{sp} — уд. вязкость, c — конц-ия) р-ра полистирола (I) в метилэтилкетоне (II) при $c \approx 10^{-5}$ *г/см³* объясняется увеличением размеров молекул I ниже критич. конц-ии, исследовано рассеяние света р-рами I в II и толуоле при очень малых c (вплоть до 10^{-5} *г/см³*). Концентрационная зависимость асимметрии рассеянного света не испытывала никаких аномалий во всем исследованном интервале c, хотя использованные c (от $1{,}1 \cdot 10^{-5}$ в II и от $5{,}2 \cdot 10^{-5}$ в толуоле) значительно ниже критических, равных для этих р-рителей соответственно $70 \cdot 10^{-5}$ и $30 \cdot 10^{-5}$. Авторы считают неверным указанное объяснение аномалий в зависимости η_{sp}/c от c. О. П.

25865. Определение асимметрии рассеяния в окрашенных растворах. Франк, Алман (Determination of dissymmetry of scattering in colored solutions. Frank H. Peter, Ullman Robert), J. Opt. Soc. America, 1955, **45**, № 6, 471—476 (англ.)

Рассчитана поправка на поглощение света при измерении углового распределения интенсивности светорассеяния окрашенными р-рами. Поправка связана с тем, что длина пути светового луча в р-ре в среднем больше в прямом (по отношению к падающему лучу), чем в обратном направлении, из-за чего кажущаяся асимметрия светорассеяния меньше истинной. Поправки рассчитаны для углов рассеяния 45 и 135° при различных возможных геометрич. расположениях принимающей системы. С учетом рассчитанных поправок значения асимметрии рассеяния в окрашенных р-рах хорошо согласуются со значением асимметрии в неокрашенном р-ре. О. П.

25866. Кристаллизация политерефталата этиленгликоля. Легран, Кост (Cristallisation du polytéréphtalate d'éthylène glycol. Legrand Ch., Coste J.), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 22, 2160—2162 (франц.)

Исследовано поведение пленок политерефталата этиленгликоля с характеристич. вязкостью 0,60 в зависимости от т-ры. Образцы выдерживались в температурном интервале 80—260°, а затем отпускались при 0°. При 80° образцы с течением времени испытывают заметное сжатие, за которым следует более слабое сжатие. Первая фаза отвечает кристаллизации образца. При т-рах ниже 80° рентгенограммы аморфных образцов не изменяются со временем, если время нагревания не превышает 1000 час. В случае нагрева до 90—200° происходит превращение, сопровождающееся появлением трех размытых линий (3,40; 3,00 и 5,15А). Измерение полуширины ближней линии с изменением т-ры показывает, что около 220° происходит разупорядочение цепей в полимере. Согласно измерениям уд. объема очевидно, что кристаллизация происходит при 85° (нагревание в течение 150 час.), затем на кривой объема наблюдается плоский минимум, а с 220° резкий подъем. Таким образом вплоть до 220° происходит медленное упорядочение структуры. Этот процесс, очень отчетливо выраженный в случае политерефталата этиленгликоля, вообще не характерен для полимеров этого типа. Т. Х.

25867. Влияние скорости сдвига на кажущуюся вязкость: а) разбавленных растворов полимеров и б) блочных полимеров. Бьюк (Influence of rate of shear on the apparent viscosity of A — Dilute polymer solutions, and B — Bulk polymers. Bueche F.), J. Chem. Phys., 1954, **22**, № 9, 1570—1576 (англ.)

Для объяснения явления изменения вязкости блочных полимеров в размягченном состоянии и вязкости р-ров полимеров с изменением скорости деформации использованы модель полимерной молекулы и метод расчета, предложенные автором ранее (РЖХим, 1956, 16308). Под действием градиента напряжений сдвига молекула не только вращается с угловой скоростью, равной $\gamma/2$ (γ — скорость сдвига), но и периодически сжимается и растягивается с частотой $\gamma/4\pi$. Расчет потерь энергии на трение молекулы о среду при вращении и периодич. сжатии-растяжении приводит к ур-ниям: для вязкости разб. р-ров $(\eta - \eta_s)/(\eta_0 - \eta_s) = 1 - 6\pi^{-2}\Sigma_{n=1}^{N}[\gamma^2\tau^2/n^2(n^4+\gamma^2\tau_1^2)]\,[2 - \gamma^2\tau_1^2/n^4 + \gamma^2\tau_1^2]$, (1), для вязкости блочных полимеров $\eta/\eta_0 = 1 - 6\pi^{-2}\,\Sigma_{n=1}^{N}[\gamma^2\tau_1^2/n^2(n^4 + \gamma^2\tau_1^2)]\,[2 - \gamma^2\tau_1^2/n^4 + \gamma^2\tau_1^2]$ (2) (η — вязкость р-ра или полимера при данном значении γ, η_0 — то же при $\gamma = 0$, η_s — вязкость р-рителя, N — число сегментов в молекуле, $\tau_1 = (12/\pi^2\nu kT)(\eta_0 - \eta_s)$, ν — число молекул в *см³*). (1) и (2) получены в предположении полной «проницаемости» молекул для среды. Макроскопически это сводится к сохранению параллельности линий сдвига в системе. Последнее, по мнению автора, легче осуществить в блочном пластичном полимере. (2) подтверждается эксперим. данными, полученными на полистироле. Выражение (1) нуждается во введении поправки на неполную проницаемость молекул полимера для р-рителя («застревание» р-рителя в молекулах полимера). После введения поправок ур-ние (1) согласуется с эксперим. данными. М. Б.

25868. Влияние скорости сдвига на вязкость разбавленных растворов нитрата целлюлозы. Тимелль (The effect of rate of shear on the viscosity of dilute solutions of cellulose nitrate. Timell T. E.), Svensk papperstidn., 1954, **57**, № 21, 777—788 (англ.; рез. нем., швед.)

Изучалось влияние скорости сдвига (градиента скорости) G на величины $\eta_{уд}/c$ и $[\eta]$ нитратов целлюлозы (рами, хлопка и льна) в р-ре этилацетата при конц-иях 0,01—0,1%. Во всех случаях $\eta_{уд}/c$ уменьшается с увеличением G (являясь гиперболич. функцией G), причем влияние последней на $\eta_{уд}/c$ увеличивается с увеличением мол. веса и конц-ии р-ра. $\lg \eta_{уд}/c$ (при постоянной c) линейно зависит от G. Наклон прямых при различных c уменьшается с уменьшением c. Разницы между фракционированными и нефракционированными образцами не наблюдается. Зависимость между $\eta_{уд}/c$ и c при постоянных G (200—2000 сек.$^{-1}$) является линейной до достижения конц-ии 0,02% и ниже, при которых появляются аномалии. η низкомолекулярных нитратов со степенью полимеризации $P = 2240$ и меньше

не зависит от G (при $G = 500$ сек.$^{-1}$), при дальнейшем же увеличении P влияние G на $[\eta]$ возрастает. Отношение $\lg[\eta] : \lg G$ выражается прямой, наклон которой возрастает с увеличением P. Это отношение для фракционированных нитратов увеличивается более быстро с увеличением P, чем для нефракционированных. Для высокофракционированных образцов зависимость константы наклона $\beta = \Delta \lg [\eta] / \Delta \lg G$ от $[\eta]$ при $G = 500$ сек.$^{-1}$ является линейной и выражается ур-нием $\beta = 0{,}0063 [\eta]\ 500^{-0{,}17}$. Автор считает, что наилучшим способом уменьшить эффект скорости сдвига является отнесение величины $[\eta]$ к обычному, сравнительно низкому значению G (500 сек.$^{-1}$). Н. М.

25869. **Влияние скорости сдвига на отношение вязкость — концентрация для разбавленных растворов нитратов целлюлозы.** Тимелль (The influence of rate of shear on the viscosity-concentration relationship for dilute solutions of cellulose nitrate. Timell T. E.), Svensk papperstidn., 1954, **57**, № 22, 844—849 (англ.; рез. нем., швед.)

Для фракционированных и нефракционированных нитратов целлюлозы рами в р-ре этилацетата при конц-иях 0,02—0,01% установлено, что при постоянных скоростях сдвига G (200—2000 сек.$^{-1}$) приведенная вязкость $\eta_{уд}/c$ изменяется линейно с конц-ией в соответствии с ур-нием Хаггинса. Наклон прямых, характеризующих ур-ние, быстро уменьшается с увеличением G. В тех же условиях зависимость $\lg \eta_{уд}/c$ от c, выражаемая ур-нием Мартина $\lg \eta_{уд}/c = \lg[\eta] + k[\eta]c$, имеет кривизну, возрастающую с уменьшением G. Когда указанные зависимости установлены при постоянном максим. давлении на стенке капилляра (что характерно для обычных вискозиметров — Оствальда и Каннон—Фенске) установлены нелинейные зависимости. Константа наклона k' в ур-нии Хаггинса уменьшается как с увеличением G (являясь гиперболич. функцией последней), так и с увеличением характеристич. вязкости. Зависимость k' от $[\eta]$ при постоянных скоростях сдвига 200—2000 сек.) характеризуется прямыми с одинаковым углом наклона, причем полученные результаты не зависят от полидисперсности образца. Наилучшим способом определения $[\eta]$ нитратов целлюлозы является определение $\eta_{уд}/c$ при постоянных G, построение линейной зависимости $\eta_{уд}/c$ от c и экстраполяция полученной прямой на нулевое значение c. Если зависимость не линейна, следует включить куб. член в основное ур-ние $\eta_{уд}/c = [\eta] + k'[\eta]^2 c$, связывающее $[\eta]$ и c (Bawn G. E. H. и др., Trans Faraday Soc., 1950, **46**, 862). Н. М.

25870. **Замечания по статье Эрна.** Бойер, Стритер (Comments on paper by Öhrn. Boyer R. F., Streeter D. J.), J. Polymer Sci., 1955, **17**, № 83, 154—156 (англ.)

Предложенное Эрном (РЖХим, 1956, 22600) объяснение аномалий, наблюдавшихся при измерении вязкости очень разб. р-ров полимеров, может быть, повидимому, использовано при интерпретации ряда эксперим. данных. Наиболее убедительные доказательства за или против высказанных объяснений указанных выше аномалий могут быть получены при изучении светорассеяния разб. р-ров полимеров ввиду того, что при измерении светорассеяния адсорбция на стенках ячейки не будет играть заметной роли. И. П.

25871. **Свойства бинарных растворов нитрилов и связь их с растворимостью полиакрилонитрила.** Фибс (The properties of nitrile binary systems and their relation to polyacrylonitrile solubility. Phibbs M. K.), J. Phys. Chem., 1955, **59**, № 4, 346—353 (англ.)

С целью выяснить факторы, обусловливающие растворяющую способность р-рителей по отношению к полиакрилонитрилу исследованы модельные в-ва. Определена растворимость 1,3,5,7-тетрацианогептана (I) в ряде органич. жидкостей, изучена плотность, вязкость, давление паров и теплота образования р ров нитрила глутаровой к-ты (II). Растворимость I изучалась известным методом определения т-ры образования гомогенной фазы. Метод определения теплоты образования близок к предложенному ранее (Meares P., Trans. Faraday Soc., 1949, **45**, 1066). Плотность смесей определялась U-образным пикнометром при 28° с погрешностью $\pm$ 0,0002 *г/см³*. Давление паров над р-рами II определялось дифференциальным ртутным манометром или получалось из измерений поглощения ИК-радиации равновесным паром; в этом случае определялся и состав пара. При изучении растворимости I были определены т-ры образования его 20%-ного (вес.) р-ра в 23 р-рителях. Полученные данные по растворимости были сравнены с «идеальной» системой I—II и для каждой сравниваемой смеси была определена относительная способность к растворению. Измерение указанных выше физ.-хим. свойств р-ров II позволило автору вычислить изменение свободной энергии (ΔF) и объема (ΔV) при смешении компонентов. Анализируя полученный эксперим. материал, представленный в виде графиков и таблиц, автор приходит к общему выводу, что наиболее заметные отклонения от идеальности наблюдаются (для р-ров нитрила глутаровой к-ты) у р-рителей, молекулы которых обладают большими дипольными моментами. Хорошими р-рителями являются те, молекулы которых имеют наибольший дипольный момент и небольшое значение отношения числа углеводородных групп к полярным С. Б.

25872. **Применение радиочастотного поля для изучения структуры макромолекул.** Бруккер (L'emploi des ondes radioélectriques pour l'étude de la structure des macromolécules. Brouckere Lucia de), Onde électr., 1955, **35**, № 338, 462—463 (франц.)

Среднеквадратичное расстояние между концами молекул $\bar{h}$ может быть оценено путем измерений среднего дипольного момента $\bar{\mu}$, который пропорционален $\bar{h}$; μ можно найти из измерений дисперсии диэлектрич. постоянной и угла потерь в функции частоты. Изучены р-ры поливинилхлорида (мол. в. 120 000) в тетрагидрофуране и в смеси тетрагидрофурана с гептаном, а также р-р полиметилметакрилата (мол. в. 100 000—2 000 000) в толуоле при т-рах от —35 до +10°; зона дисперсии лежит в интервале 0,5—50 *Мгц*. $\bar{\mu}$ поливинилхлорида не зависит от р-рителя. $\bar{\mu}$ двух фракций полиметакрилата с мол. в. 95 000 и 1 750 000 равны 35 и 190 D, т. е. почти пропорциональны корню квадратному из мол. веса. Автор отмечает, что на основе этих измерений можно получить также сведения о времени релаксации и ее зависимости от т-ры, найти величину свободной энергии, энтальпии и энтропии процесса ориентации. Последние 3 величины найдены для двух фракций полиметакрилата. К. В.

25873. **Взаимодействие между синтетическими полимерами и смачивателями. Часть II. Комплексообразование между полимером и детергентом.** Саито (Die Wechselwirkung zwischen synthetischen Polymeren und Netzmitteln. Teil II: Komplexbildung zwischen Polymeren und Detergent. Saito Shuji), Kolloid-Z., 1954, **137**, № 2/3, 98—103 (нем.)

Автор рассматривает возможные причины повышения $\eta_{уд}$ р-ров полимеров при прибавлении к ним детергентов (предыдущую часть м. РЖХим, 1954, 33951; 1955, 42767) и наиболее вероятным считает образование комплекса при адсорбции ионов смачивателя на

полимере. Кривые $\eta_{уд}/c$ — c, где c — конц-ия полимера, для систем поливиниловый спирт — додецилсульфат Na и поливинилацетат — додецилсульфат Na проходят через максимум. Прибавление KCl уменьшает $\eta_{уд}/c$ в этих системах из-за уменьшения диссоциации, что доказывает полиэлектролитич. строение комплекса. Решающим для образования комплекса является строение молекул детергента; строение полимера сказывается меньше. Необходимыми условиями комплексообразования автор считает селективную адсорбцию ионов детергента за счет дисперсионных сил и наличие сил притяжения между ионами детергента и диполями в полимерах. Однако поверхность полимера при адсорбции детергента не должна делаться гидрофобной. И. С.

25874. **Газопроницаемость облученного полиэтилена.** **Соболев, Мейер, Станнет, Шварц** (Permeability to gases of irradiated polyethylene. Sobolev I., Meyer J. A., Stannett V., Szwarc M.), J. Polymer Sci., 1955, **17**, № 85, 417—421 (англ.)

Исследована проницаемость для N_2, O_2 и CH_3Br необлученных пленок полиэтилена (**I**), а также пленок, облученных дозами 10^7 и 10^8 *рентген/см²*; т-ра облучения 0—45°, толщина пленок 0,038 *мм*. Найдено, что заметное уменьшение газопроницаемости наступает только при дозах 10^8 *рентген/см²*. Зависимость константы проницаемости P от т-ры может быть описана ур-нием $P = P_0 \exp(-E/RT)$; для необлученного **I** и **I**, облученного дозой 10^7 *рентген/см²*, получены следующие значения для P_0 (первая цифра) и E (*ккал/моль*): N_2 0,66, 11,8; O_2 0,089, 9,9; CO_2 0,081, 9,0; CH_3Br (P = 100 *мм* рт. ст.) 0,021, 7,1; для **I**, облученного дозой 10^8 *рентген/см²*, P_0 и E, соответственно, равны: N_2 0,23, 11,6; O_2 0,023, 9,5; CO_2 0,023, 8,6; CH_3Br (P = 100 *мм* рт. ст.) 0,026, 7,6. Показано, что облучение **I** не влияет на растворимость в нем CH_3Br. На основании полученных результатов сделан вывод, что уменьшение газопроницаемости при облучении связано с уменьшением энтропии активации диффузионных процессов. А. П.

25875. **Зависимость между водопроницаемостью и молекулярным весом полиизобутилена.** **Фуруя** (Moisture permeability—molecular weight relation of polyisobutylene. Furuya Susumu), J. Polymer Sci., 1955, **17**, № 83, 145—147 (англ.)

Предложено эмпирич. ур-ние, характеризующее зависимость между мол. весом (M) и водопроницаемостью (P) полиизобутилена: $P = 1{,}08\, M^{-0{,}566} \cdot 10^{-10}$ (1), где P выражается в *моль/см сек см* рт. ст., а M рассчитывается из вискозиметрич. данных по ур-нию: $[\eta] = 3{,}71 \cdot 10^{-4} P_v^{0{,}75}$, где $[\eta]$ — характеристич. вязкость р-ров в толуоле при 30°, а P_v — средневискозиметрич. степень полимеризации (Sakaguchi V., Sakurada J., Chemistry of high polymers, 1948, 5, 243). Для расчетов можно применять мол. вес, рассчитанный по вискозиметрич. ур-нию Флори (M_F), используя соотношение: $\lg M_F = 1{,}11 \lg M - 0{,}070$. Тогда ур-ние (1) принимает вид: $P = 0{,}993\, M_F^{-0{,}510} \cdot 10^{-10}$. И. Т.

25876. **Рассеяние рентгеновских лучей малыми частичками, содержащимися в волокнах. Размер и форма микрокристаллитов.** **Хейн** (Small particle X-ray scattering by fibers, size and shape of microcrystallites. Heyn A. N. J.), J. Appl. Phys. 1955, **26**, № 5, 519—526 (англ.)

Автор рассматривает рассеяние рентгеновских лучей под малыми углами как рассеяние малыми частичками и считает, что распределение интенсивностей может дать представление о форме, размере, распределении и ориентации микрокристаллитов в волокне. Опытные данные, полученные для различных высокоориентированных волокон, сравниваются с теоретич. кривыми как независимого, так и не независимого рассеяния, построенными для модели, представляющей собой систему из параллельно расположенных цилиндрич. стержней, имеющих одинаковый диаметр и однородную внутреннюю структуру. Для набухших в определенных условиях волокон получено хорошее соответствие между эксперим. и теоретич. кривыми, характерными для независимого рассеяния при отсутствии межчастичной интерференции. Однако в других условиях (сухое волокно и другие условия набухания) межчастичным интерференциям принадлежит важнейшая роль в рассеянии этими «плотноупакованными» материалами. Таким образом метод набухания дает возможность отличать независимое рассеяние от не независимого. Изучено влияние на получаемые результаты различных условий набухания и проведения опыта и найдены условия, обеспечивающие независимое рассеяние. На основании опытов, проведенных в этих условиях, по теоретич. ф-лам для независимого рассеяния рассчитаны диаметры микрокристаллитов различных волокон (в А): для джута и льна 28, рами 43, хлопка 55, кордура 43. Расхождение для различных образцов одного и того же волокна не превышает 3%. С. Г.

25877. **О некоторых процессах деформирования материалов.** **Розовский М. И.**, Изв. АН АрмССР, 1955, **8**, № 3, 33—39

Рассматриваются высокоэластич. деформация полимеров, ползучесть и релаксация металлов. При описании деформаций полимеров автор пользуется методом механич. моделей в комбинации со статистич. рассмотрением. При этом принимается, что полимер можно изобразить сложной моделью Кельвина, представляющей собой множество последовательно соединенных простых элементов, энергии активации E которых описываются функцией распределения $F(E)$. Процесс высокоэластич. деформации характеризуется переменным во времени периодом упругого последействия $\theta = f^{-1}(t)$: задача сводится к установлению $f(t)$ по эксперим. данным. Так, для полиизобутилена при 82° $f(t) = \alpha t^{-\beta}$ с $\alpha = 0{,}08$ и $\beta = 0{,}42$. Аналогичный прием может быть использован для описания релаксации напряжения. Полимер представляется набором параллельно соединенных элементов Максвелла. Функция $\varphi(t)$, характеризующая скорость релаксации, определяется из эксперим. данных. Так, для НК смокедшит (22°) $\varphi(t) = at$[illegible] с $a = 0{,}07$ и $b = 0{,}72$. Этот же метод может быть применен для описания ползучести и релаксации металлов ниже предела текучести. При этом удается получить ур-ния кривых ползучести и релаксации, содержащие константы, определяемые на опыте. С. Ф.

25878. **Зависимость размеров статистического сегмента полиэтилена от температуры.** **Волунгис, Стейн** (Temperature dependency of the statistical segment size of polyethylene. Volungis Richard J., Stein Richard S.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 6, 1179 (англ.)

Исследовано двойное лучепреломление полиэтилена (**I**) при крипе при т-рах T 120—170°. С целью увеличения времени релаксации **I** подвергнут сшиванию путем электронного облучения. Длина, ширина и двойное лучепреломление образца, представлявшего собой пленку толщиной 5 *мм*, измерялись, как функции от T, как при нагревании, так и при охлаждении. Образец длительное время выдерживался при каждой т-ре для достижения равновесного состояния. Не было обнаружено никаких следов кристалличности, и температурная зависимость напряжения хорошо описывалась кинетич. теорией высокоэластичности. Из данных

по двойному лучепреломлению и напряжению обычным путем определялась разность поляризуемостей $b_{\parallel} - b_{\perp}$ статистич. сегмента вдоль и поперек цепи. С ростом T разность $b_{\parallel} - b_{\perp}$ уменьшалась от 5,3 до $4{,}9 \cdot 10^{-24}$ *см³*, что авторы объясняют уменьшением размеров сегмента с ростом T из-за внутреннего вращения, выводящего молекулы I из плоской *транс*-конфигурации. Пользуясь выражением для тормозящего потенциала $V(\varphi) = (V_m/2)[x(1 - \cos\varphi) + (1-x)(1 - \cos 3\varphi)]$ (Taylor W. J., J. Chem. Phys., 1947, 15, 412; 1948, 16, 257) и считая $x = 0{,}26$, авторы получают из эксперим. данных, что потенциальный барьер $V_m = 6{,}4 \pm 0{,}7$ *ккал/моль*. Это значение согласуется с величиной, полученной из исследований протонного магнитного резонанса (Newman R., J. Chem. Phys., 1950, 18, 1303), но выше, чем величина 4,1 *ккал/моль*, полученная для низкомолекулярных парафинов из термодинамич. данных (Pitzer K.S., J. Chem. Phys., 1940, 8, 711). О. П.

25879. **Теория упругости резины, основанная на анализе модели воздушного шара. I. Модель воздушного шара для идеальных связей.** Тэрамото (風船模型に依るゴム彈性の理論. I. 理想鎖に對する風船模型. 寺本英), 物性論研究, Буссэйрон кэнкю, 1954, № 76, 40—45 (япон.)

Изложение работы автора. См. РЖФиз, 1955, 11328. Т. Х.

25880. **К физике трения каучука.** Шалламах (Zur Physik der Kautschukreibung. Schallamch Adolf), Kolloid. Z., 1955, 141, № 3, 165—173 (нем.)

Обзор. Библ. 13 назв. Ю. Л.

25881. **Об истирании резины.** Шалламах (On the abrasion of rubber. Schallamach A.), Proc. Phys. Soc., 1954, B67, № 12, 883—891 (англ.)

Предполагая, что истирание резины определяется в основном интенсивностью повреждения поверхности, автор получил теоретич. ф-лу: $A = \text{const}\, Wn^2rG^{-1}$ (A — истирание на единицу поверхности, W — нормальная нагрузка, n^2 — число частиц абразива на единице поверхности, r — их радиус кривизны, G — характеристика эластичности резины). Опыты подтверждают пропорциональную связь A и W. Причиной истирания является трение, создающее большие напряжения, вызывающие разрушение поверхности резины. Если размер частиц абразива соизмерим с размерами неоднородностей на поверхности резины, то $F = \text{const}\, W^{2/3}$ (F — сила трения), так как в этом случае по теории Герца площадь контакта σ пропорциональна $W^{2/3}$. При истирании на поверхности резины появляются линейные надрывы, перпендикулярные направлению движения. Расстояние между ними $S = \text{const}\,(WrG^{-1})^{1/3}$. С. Р.

25882. **Явление перехода у высокомолекулярных веществ. Кривая объем — температура поливинилацетата.** Яно, Мицуи (高分子物質の轉移現象について. ポリ醋酸ビニルの容積 - 温度曲線に關する考察. 矢野泰, 三井志郎), 物性論研究, Буссэйрон кэнкю, 1954, № 75, 55—64 (япон.)

Дилатометрические измерения поливинилацетата (средняя степень полимеризации 7200) в интервале 15—50° показали, что коэфф. объемного расширения β ниже точки перехода T уменьшается при увеличении скорости нагрева, а выше T увеличивается при увеличении этой скорости. Равновесные значения ниже и выше T соответственно равны $2{,}37 \cdot 10^{-4}$ и $6{,}95 \cdot 10^{-4}$ на 1°. Если равновесные кривые объем — т-ра ниже и выше T экстраполировать прямыми, то они пересекутся при 31,8°. На объем при 15° сильно влияет термич. обработка: после быстрого охлаждения объем больше равновесного. Кривая объем — т-ра имеет незначительный изгиб около T, так что кривая имеет максимум несколько выше T. Результаты указывают на релаксационную природу перехода.

Chem. Abstrs, 1954, 48, № 22, 13360; H. Shihara.

25883. **Модуль Юнга кристаллического нерастянутого каучука.** Лейтнер (Young's modulus of crystalline, unstretched rubber. Leitner Michaela), Trans. Faraday Soc., 1955, 51, № 7, 1015—1021 (англ.)

Исследована связь между модулем и степенью кристалличности сырого каучука гевеи. Степень кристалличности оценивалась через плотность каучука, определяемую путем гидростатич. взвешивания до и после определения модуля из кривых нагрузка — удлинение. Изучено изменение модуля в процессе кристаллизации при 0° до завершения процесса и изменение модуля, измеренного при 0°, при изменении степени кристалличности за счет ее последовательного снижения путем нагрева образца. Значения модулей для одной и той же степени кристалличности выше в случае измерений их в процессе кристаллизации, а не при последовательном нагреве кристаллич. образца. С уменьшением кристалличности различия в модулях сглаживаются. Максим. изменение плотности каучука на 2,4% вызывало изменение модуля в 100 раз. Ю. Л.

25884. **Пластификация поливинилхлорида бутадиеннитрильным сополимером. III. Влияние на температуру стеклования и течения поливинилхлорида введения в него различных количеств бутадиеннитрильного сополимера.** Резникова Р. А., Зайончковский А. Д., Воюцкий С. С., Ж. техн. физики, 1955, 25, № 6, 1045—1052

Исследовано влияние на т-ры стеклования T_1 и текучести T_2 введения в поливинилхлорид (I) различных кол-в высокоэластичного пластификатора — бутадиеннитрильного сополимера (II) с содержанием нитрила акриловой к-ты 36,9%. Для сравнения проведены опыты по пластификации I дибутилфталатом (III). Из полученных зависимостей T_1, T_2 от содержания пластификатора авторы делают вывод о том, что в случае III высокоэластич. состояние достигается при сравнительно низких т-рах и для достижения значительного пластифицирующего эффекта в полимер достаточно ввести сравнительно небольшое кол-во пластификатора. Пластифицирующее действие II на I более эффективно в области высоких т-р, поскольку II не столь сильно снижает T_2, чем III. Форма кривых зависимости величины деформации образцов при разных т-рах от содержания пластификатора принципиально не отличается от формы кривых зависимости деформации от т-ры при разных кол-вах введенного пластификатора. На большинстве кривых имеются перегибы, которые объясняются тем, что смесь обладает высокоэластич. свойствами в соответствующем интервале т-р или конц-ий пластификатора. Сходство кривых авторы объясняют тем, что все они характеризуют изменение деформации, обусловленное разрывом межмолекулярных связей по полярным группам за счет действия т-ры или пластификатора. Сообщение II см. РЖХим, 1955, 9343. Ю. Л.

25885. **Измерение ориентации в отдельных нитях полистирола с помощью двойного лучепреломления.** Эндрьюс (Measurement of orientation in polystyrene monofilaments by means of double refraction. Andrews R. D.), J. Appl. Phys., 1954, 25, № 10, 1223—1231 (англ.)

Методом двойного лучепреломления (ДЛП) исследована молекулярная ориентация в вытянутых и затем застеклованных нитях полистирола диам. 0,5—1,4 *мм*. Наблюдается ДЛП отрицательного знака, что соответствует ориентационному механизму растяжения при т-рах выше точки стеклования, т. е. стремлению бензольных колец ориентироваться в направлении, перпендикулярном к линии вытянутости нити (Mül-

ler F. H., Kolloid-Z. 1941, **95**, 138, 306; РЖХим, 1955, 54829). ДЛП исследовалось с помощью поляризационного микроскопа и наблюдаемая в монохроматич. свете (λ 5461 A) интерференционная картина анализировалась в соответствии с развитой в работе теорией. Предложен метод определения ДЛП, не требующий знания абсолютного порядка полос. Выведена ф-ла для неравномерного распределения. ДЛП в связи с тем, что опыт указывает на радиальный характер этого распределения. Обнаруженное при этом быстрое повышение ДЛП у краев нити автор объясняет резким охлаждением периферии, в то время как в центре нити, где охлаждение замедленно, возможна значительная релаксация ДЛП. Л. Р.

25886. О вязкоэластических свойствах полиметилметакрилата. **Иваянаги** (On the viscoelastic properties of polymethyl methacrylate. Iwayanagi Shigeo), J. Scient. Res. Inst., 1955, **49**, March, 4—12 (англ.)

Исследована ползучесть при кручении и релаксация напряжений в полиметилметакрилате в интервале т-р от —40 до +140°. Полученные результаты указывают на то, что функция податливости $I(t)$ (отношение деформации к напряжению) зависит от приложенного напряжения; функция восстановления $R(t)$ не совпадает с $I(t)$ даже, если восстановление полное. $I(t)$ и $R(t)$ зависят от истории образца. Полученные результаты работы соответствуют данным, полученным ранее (Buchdahl R. и др., J. Polymer Sci., 1951, **6**, 403). В предположении, что полимер является термореологически простым, из зависимости податливости от lg времени автор находит температурную функцию, определяющую релаксацию напряжений (McLoughlin J. R., Tobolsky A. V., J. Polymer. Sci., 1952, **8**, 543) и кажущуюся энергию активации. Временная зависимость релаксационного модуля G, определяемого из соотношения $\Phi = (\pi/32)\, d^4 G$, где Φ — скручивающее усилие и d — диаметр образца, для различных т-р имеет линейный характер, причем для т-р > 100° кривые имеют заметный наклон, изменяющийся с т-рой, что указывает на наличие широкого распределения времени релаксации. Кажущаяся энергия активации при этом монотонно изменяется от 200 (в высокотемпературной области) до 30 *ккал/моль* (в низкотемпературной области), не показывая наличия максимумов. Ю. Л.

25887. Спектр времени релаксации теста и влияние температуры, выдержки и содержания воды. **Каннингем, Глинка** (Relaxation time spectrum of dough and the influence of temperature, rest, and water content. Cunningham J. R., Hlynka I.), J. Appl. Phys., 1954, **25**, № 9, 1075—1081 (англ.)

С помощью описанного ранее (РЖХим, 1955, 44908) релаксометра изучена релаксация напряжения в растянутом образце теста. Тесто замешивали из пшеничной муки с различным кол-вом воды и выдерживали перед испытанием при относительной влажности 95%. Кривые релаксации в координатах: растягивающее усилие — lg$t$ (t — время), полученные при 13—35°, совпадают, если сдвинуть их по оси lg$t$. По полученной таким образом «образцовой» кривой релаксации авторы построили кривые распределения времени релаксации τ. С увеличением времени выдержки («отдыха») теста уменьшается часть спектра релаксации с τ > 10 сек., а при увеличении содержания воды уменьшается часть спектра с τ < 10 сек. Кажущаяся энергия активации, рассчитанная по сдвигу кривых с т-рой, растет с уменьшением т-ры и с увеличением времени выдержки и равна для образцов с различной влажностью 11—24 *ккал/моль*. Авторы считают, что релаксационное поведение теста может быть описано с помощью набора максвелловских элементов, и рассматривают влияние скорости растяжения: за время растяжения (~ 1 сек.) успевает пройти релаксация с малым τ. Кажущиеся значения модуля при влажности теста 60% уменьшаются от $1{,}07 \cdot 10^4$ до $0{,}60 \cdot 10^4$ *дн/см²* с увеличением времени выдержки от 2 до 120 мин. Кажущееся значение вязкости теста при 60% влажности $2{,}5 \cdot 10^6$ *пуаз*. И. С.

25888. Электрическая и механическая релаксация в высокополимерах. **Кайон** (Relaxations électriques et mécaniques dans les hauts polymères. Caillon Paul), Onde électr., 1955, **35**, № 338, 463—464 (франц.)

Для линейных высокополимеров возможно прямое сравнение диэлектрич. и упругих свойств и объяснение корреляции между ними на основе современной теории упруго-вязких сред. Изучены механич. и электрич. свойства поливинилхлорида. Когда время электрич. запаздывания > 1 сек., оно определялось методом измерения тока разряда конденсатора, одной пластиной которого служил изучаемый диэлектрик. Время механич. запаздывания изучалось наложением на образец растягивающего усилия; удлинение было не более 2%. Опыты позволяют уточнить время электрич. запаздывания. Опыты по механич. деформации показали, что логарифм скорости деформации уменьшается пропорционально логарифму времени; в тех же осях график для тока разряда нелинеен. Таким образом, корреляция между этими явлениями недостаточно ясна. Когда время запаздывания < 1 сек., на образец накладывалось переменное электрич. поле, а затем переменная механич. нагрузка; в каждом случае определялась т-ра, при которой потери максимальны. Найдено, что угол диэлектрич. потерь и логарифм декремента затухания максимальны при одной и той же т-ре; эта т-ра выше для высоких частот. Частота изменялась от 15 до 50 *гц*. Обсуждены возможные механизмы диэлектрич. и механич. потерь, обусловливающие корреляцию между ними. К. В.

25889. Реакции метильных радикалов и их приложения к химии полимеров. **Шварц** (Reactions of methyl redicals and their applications to polymer chemistry. Szwarc M.), J. Polymer Sci., 1955, **16**, № 82, 367—382 (англ.; рез. франц., нем.)

Обзор р-ций метильных радикалов, образующихся при распаде перекиси ацетила в различных р-рителях. Библ. 15 назв. Х. Б.

25890. Диэлектрическая релаксация в сополимере стирола с акрилонитрилом во время и после полимеризации. **Эрлик, Де Лоллис** (Dielectric relaxation in a styrene-acrylonitrile copoly-mer during and after its polymerization. Ehrlich Paul, De Lollis Nicholas J.), J. Res. Nat. Bur. Standards, 1953, **51**, № 3, 145—154 (англ.)

Измерена диэлектрич. постоянная ε′ и коэфф. потерь ε″ при частотах f от 100 до 70 000 *гц* и электропроводность для постоянного тока сополимеров стирола с акрилонитрилом во время хода полимеризации в присутствии добавок различных кол-в дивинилбензола и для полностью полимеризованных образцов при разной т-ре. Вначале полимеризации ε″ велик, особенно при малых f, из-за большой электропроводности акрилонитрила ($2{,}5 \cdot 10^{-7}$ *Мом/см*), но вскоре падает. В ходе полимеризации ε′ падает, а ε″ проходит через максимум, вызванный ориентацией диполей CN со временем релаксации τ. Вскоре после начала роста ε″ (f = 70 000 *гц*) наступает точка гелеобразования. При увеличении кол-ва перекиси бензоила в смеси полимеризация ускоряется и максимум ε″ наступает раньше. Величина максимума ε″ пропорциональна конц-ии акрилонитрила. С ростом кол-ва добавленного к смеси дивинилбензола, образующего поперечные мостики между линейными молекулами, максимум ε″ умень-

шается и кривая $\varepsilon'' - \lg f$ расширяется вследствие расширения распределения τ. В конце полимеризации ε' и ε'' меняются мало и не могут служить для определения полноты полимеризации. Изменение ε' и ε'' нагретого полимера при охлаждении до т-ры стеклования аналогично изменению этих величин при полимеризации. Сходная зависимость от частоты и содержания дивинилбензола для максимума ε'', наблюдаемого во время полимеризации смеси, и для максимума ε'', получающегося при нагревании образца полимера, показывает, что распределение τ мало зависит от величины и распределения мол. весов. При т-ре $> 100°$ наблюдается повышенная электропроводность полимера (порядка 10^{-12}—10^{-14} *Мом/см*), вызываемая частичным пиролизом. По ф-лам теории абс. скоростей р-ции рассчитана энтальпия (ΔH) и энтропия (ΔS) активации диэлектрической релаксации. ΔH равно 63 *ккал/моль*, ΔS равна 122, 115 и 107 энтр. ед. соответственно для образцов с 2,6 и 11% дивинилбензола и 5% акрилонитрила. Расчет распределения τ, проведенный по описанному ранее методу (РЖХим, 1954, 17914), показывает удовлетворительное совпадение между функциями распределения, вычисленными по ε' и по ε''. И. С.

25891. **Полимеризация акрилонитрила в гомогенном растворе. Томас, Глисон, Пеллон** (Acrylonitrile polymerization in homogeneous solution. Thomas W. M., Gleason E. H., Pellon J. J.), J. Polymer Sci., 1955, **17**, № 84, 275—290 (англ.)

Исследована кинетика полимеризации нитрила акриловой к-ты (I) в р-рах диметилформамида (II) и этиленкарбоната (III) при 50 и 60° и определены мол. веса образующихся полимеров; инициаторы — динитрилы азодиизомасляной и азодициклогексанкарбоновой к-т, мол. веса рассчитывались из вискозиметрич. данных по ур-нию $[\eta] = 1{,}75 \cdot 10^{-4}$ (53 P) 0,66 (η в 0,1 *л* на 1 *г*). Найдено, что скорость полимеризации I в исследованных р-рителях передается ур-нием $V = kc^{1/2}M^{3/2}$ (c и M — конц-ии инициатора и мономера); полная энергия активации 21 *ккал/моль*. Исходя из данных о мол. весах полученных полимеров рассчитаны значения k_n/k_p (k_n и k_p — константы скоростей р-ций передачи и роста цепи): II 10^{-3}, III 10^{-4}. Добавка в систему CCl_4 не влияет на мол. веса образующихся полимеров; $CHCl_3$, 2-меркаптоэтанол и 2-пропанол уменьшают его (первый незначительно). Полученные результаты рассмотрены в свете обычных представлений о механизме полимеризации в гомог. р-ре, принимая, что радикалы, образующиеся при передаче цепи через р-ритель менее реакционноспособны, чем обычные полимерные радикалы. Различие между гетерог. и гомог. полимеризацией I связано, по мнению авторов, с тем, что в первом случае происходит, с одной стороны, застревание радикалов в массе полимера, в результате чего к ним прекращается доступ мономера, а с другой — обогащение системы инициатором. А. П.

25892. **Полимеризация стирола и винилацетата, катализируемая гидроперекисью *трет*-бутила и ее производными. Уно, Окамура** (t.-Butyl hydroperoxide 及びその誘導體によるスチレン及び酢酸ビニルの重合・宇野虹兒，岡村誠三），高分子化學，Кобунси агаку, Chem. High Polymers, 1953, **10**, № 104, 535—539 (япон.)

Синтезированы: гидроперекись *трет*-бутила (I), перекись ди-*трет*-бутила (II), *трет*-бутилпербензоат (III), *трет*-бутил-2, 2, 2-трихлорэтилперекись (IV) и 2, 2-ди-*трет*-бутилпероксипропан (V) (чистота определялась иодометрически). Каталитич. активность при полимеризации стирола: IV > I=II > III > V; при полимеризации винилацетата: III=IV > V > I > II. Р. М.

25893. **Полимеризация хлоропрена в присутствии ω-полимера хлоропрена. Праведников А. Н., Медведев С. С.,** Докл. АН СССР, 1955, **103**, № 3, 461—464

С помощью весов Мак-Бена исследована кинетика полимеризации хлоропрена в присутствии ω-полимера хлоропрена при 5—105°. Показано, что при 5—35° течение р-ции передается ур-нием $dW/dt = kW$, где W — вес ω-полимера. При 18° $k = 13 \cdot 10^{-6}$ сек.$^{-1}$ Энергия активации процессов, характеризуемых константой k (инициирование), равна при 5—25° 4—5 *ккал/моль*; повышение т-ры выше 25° приводит к уменьшению скорости полимеризации. При т-рах > 35° приведенное выше соотношение не соблюдается. Размягчение ω-полимера, как показали термомеханич. испытания, происходит при 17—20°. Отмечается, что μ-полимер хлоропрена активными свойствами не обладает. На основании полученных данных высказаны следующие предложения о механизме ω-полимеризации хлоропрена. Протекание полимеризации внутри сильно сшитого, практически застеклованного полимера, каким, повидимому, является ω-полимер, приводит к деформации полимерных молекул и к возникновению локализованных напряжений в полимере, которые, в конечном итоге, приводят к разрыву отдельных полимерных цепей, препятствующих основной массе полимерных молекул принять наиболее выгодные конфигурации; разрывы полимерных молекул вызывают образование свободных радикалов, способных инициировать полимеризацию. При низких т-рах обрыв цепи, повидимому, не играет существенной роли, и поэтому скорость полимеризации в этом случае пропорциональна весу ω-полимера. Р-ция инициирования при таком механизме полимеризации должна иметь энергию активации того же порядка, что и р-ция роста цепи. Процесс образования зародыша ω-полимера происходит следующим образом: в полимеризационной системе, вследствие флюктуаций конц-ий полимерных молекул и свободных радикалов, возникают области, степень сшитости которых очень велика. Локальное понижение константы скорости р-ции обрыва способствует усиленному сеткообразованию в таких сшитых областях. Это приводит к образованию слабо набухающих, практически застеклованных участков полимеризационной системы, при полимеризации внутри которых происходят рассмотренные выше закономерности. А. П.

25894. **Влияние передатчиков цепи на скорость полимеризации при полимеризации жидкого винилхлорида. Брейтенбах, Шиндлер** (Beeinflüssung der Polymerisationsgeschwindigkeit durch Kettenübertragung bei der Polymerisation des flüssigen Vinylchlorids. Breitenbach J. W., Schindler A.), Monatsh. Chem., 1955, **86**, № 3, 437—443 (нем.)

Исследована кинетика полимеризации винилхлорида (I) в присутствии CBr_4 и додецилмеркаптана (II) при 30—60°, и определены мол. веса образующихся полимеров; инициаторы — перекись бензоила, динитрил азодиизомасляной к-ты и азоциклогексилнитрил; мол. веса рассчитывались из вискозиметрич. данных (20°) по ур-нию $\lg [\eta] = 0{,}85 \lg P - 0{,}42$ (η в *мл/г*). Показано, что введение в систему CBr_4 или II увеличивает скорость полимеризации и устраняет автокаталитич. характер р-ции. При достаточно высоких конц-иях передатчика скорость полимеризации проходит через максимум, медленно уменьшаясь после достижения максим. значения. Указанный эффект не зависит ни от природы инициатора, ни от его конц-ии, ни от т-ры полимеризации. Увеличение скорости полимеризации I в присутствии передатчиков цепи авторы объясняют взаимодействием этих соединений со стабильными радикалами, образующимися при передаче цепи через мономер, в результате чего вновь образуются реакционноспособные радикалы. А. П.

25895. Сополимеры обыкновенные и сополимеры «привитые». Структура полиамфолитов и взаимодействия кислотных и основных групп. Ван-Пассен, Сметс (Copolymères ordinaires et copolymères greffés. Structure de polyampholytes et interactions acide-base. Van Paesschen G., Smets G.), Bull. Soc. chim. belges, 1955, **64**, №3—4, 173—188 (франц.)

Синтезированы два типа сополимеров (СП) акриловой к-ты и 2-винилпиридина: путем полимеризации в р-ре получены обычные СП с правильным чередованием акриловых и пиридиновых мономерных единиц; путем полимеризации в блоке — «привитые» СП, в которых главная однородная цепь полиакриловой к-ты имеет боковые поливинилпиридиновые ответвления (в разных фракциях 37, 55 и 75% винилпиридина). Структурные различия этих двух типов полиэлектролитов сказываются на свойствах их р-ров. Изучено изменение приведенной уд. вязкости в кислой и основной средах при частичной и полной нейтр-ции карбоксильной и пиридиновой групп. Показано, что накопление зарядов одного знака вызывает развертывание цепей. В случае обычных СП силы электростатич. отталкивания влияют на цепь в целом и это влияние сказывается одинаково как в кислой, так и в щел. среде. В случае же привитых СП силы отталкивания влияют либо только на главную цепь (карбоксилаты в щел. среде), либо на боковые цепи (соли пиридиния в кислой среде). Вискозиметрич. поведение СП в кислой и щел. средах зависит от преобладающего значения главной или боковых цепей. Изучение вязкости водн. р-ров смесей СП винилпиролидона с акриловой к-той и винилпиролидона с винилпиридином подтвердило роль взаимодействия идентичных функциональных групп. С. Г.

25896. Реакции α,α'-дифенил-β-пикрилгидразила с длинноцепочечными свободными радикалами, образующимися при озвучивании метилового эфира полиметакриловой кислоты. Хенглейн (Die Reaktion des α,α'-Diphenyl-β-pikryl-hydrazyls mit langkettigen freien Radikalen, die beim Ultraschallabbau von Polymethacrylsäuremethylester gebildet werden. Henglein Arnim), Makromolek. Chem., 1955, **15**, № 2/3, 188—210 (нем.)

Озвучивание бензольных р-ров фракционированного полиметилметакрилата (I) с добавками α, α'-дифенил-β-пикрилгидразила (II) проводилось с помощью кварцевого генератора (500 *кгц*) при 17—20°. Средняя степень полимеризации исходного **I** P и озвученного P_e вычислялась из вискозиметрич. измерений. Расход **II** определялся спектрофотометрически. В отсутствие O_2 в р-рах **I** с $P < 20$, а также в присутствии эфира изомасляной к-ты, имеющего структуру, подобную структуре **I**, заметного расхода **II** не наблюдается. При $P > 200$ скорость расхода **II** (ΔE) при постоянной кон-ции **I** возрастает с увеличением P и проходит через максимум при $P \sim 2 \cdot 10^4$. При постоянном P концентрационная зависимость ΔE имеет максимум, положение которого определяется вязкостью р-ра. При малых конц-иях **I** $\Delta E = k \lg P/P_e$, где k — постоянная, при средних конц-иях $\Delta E = k(P - P_e)$. При очень высоких P (вязкие р-ры) оба закона не применимы. Отношение (V) числа израсходованных молей **II** к числу разорванных связей в среднем равно 1,72, из них приблизительно половина входит в полимер. Легкая окисляемость продуктов р-ции и их спектры поглощения приводят авторов к выводу, что деструкция в этих условиях имеет механич. природу. При разрыве связи из **I** образуется 2 радикала различной реакционной способности: $\dot{C}(CH_3)COOCH_3$ (**III**) и $C(CH_3)(COOCH_3)\dot{C}H_2$ (**IV**). **III** реагирует с **I**, присоединяясь к фенильному кольцу. При окислении (напр., PbO_2) это соединение превращается в длинноцепной свободный радикал, окрашенный в фиолетовый цвет. Более реакционноспособный радикал **IV** реагирует с р-рителем: $\dot{P} + C_3H_3 \rightarrow P + \dot{C}_6H_5$; $C_6H_5 + I \rightarrow C_6H_5I$ ($\dot{P}$ — полимерный радикал). В присутствии O_2 расход **II** не связан стехиометрически с числом расщепленных связей, $V > 2$. Авторы принимают, что $\dot{P} + O_2$ дает $PO - \dot{O}$ — перокси-радикал, вступающий в р-цию с **II** или с р-рителем. Р. М.

25897. Действие радиоактивного излучения на высокополимеры (в частности полиэтилен). Кайндль (Die Wirkung radioaktiver Strahlung auf Hochpolymere (insbesondere Polyäthylen). Kaindl K.), Österr. Chem.-Ztg., 1955, **56**, № 11—12, 164—171 (нем.) А. П.

Обзор. Библ. 19 назв.

См. также: Синтезы высокомол. в-в 25557, 25558, 25564, 25599, 25746, 26926, 27057, 27100, 27118, 27124, 27125, 27127—27129, 27135—27137, 27168, 27170—27176, 27187, 27190—27192, 27201—27216, 27220—27223, 27225—27238, 27245, 27268, 27269, 27314, 27358, 27360, 27362, 27407—27409, 27434

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

25898. Отчет о заседании секции аналитической химии и микрохимии Голландского химического общества. Хуке (Verslag van de vergadering van de Sectie voor Analystische- en Microchemie, gehouden op 14 Juli 1955 te Rotterdam. Hoeke F.), Chem. weekbl., 1955, **51**, № 45, 799—800 (голл.)

25899. Улитрамикроанализ. Лонго (Ultramicroanalisis. Longo Rafael E.), Inform. quím. analít., 1955, **9**, № 4, 115—121 (исп.)

Популярная статья. Б. А.

25900. Обработка результатов химического анализа и результатов любого определения. Литяну (Prelucrarea rezultatelor analizei chimice şi în general a rezultatelor oričarei determinări. Liteanu C.), Rev. chim., 1954, **5**, № 12, 591—595 (рум.; рез. русс.)

Указано, что оценка погрешностей в хим. анализах не может быть выполнена обычными статистич. методами, приемлемыми для большого числа наблюдений ($n > 30$). При хим. анализе выполняется относительно небольшое число определений (2—3), и точность результатов связана с числом определений. Для суждения о точности выполненной работы, а также для сравнения различных методов анализа необходимо приводить сведения о величине среднего арифметич., о числе выполненных определений, а также о разбросе результатов. М. К.

25901. Новая схема качественного неорганического анализа с использованием хроматографии. Группа серебра. Сен, Рай (A new scheme for qualitative inorganic analysis based on chromatography: Silver group metals. Sen Binayendra Nath, Ray Kuladaranjan), J. Scient. and

Industr. Res., 1955, (B — C) **14**, № 8, B421 (англ.)

Наносят 1—2 капли испытуемого р-ра, содержащего Ag^+, Pb^{2+}, Hg^+ и подкисленного HNO_3 (pH 1—2), на меловой карандаш на расстоянии нескольких *мм* от поверхности жидкости (вода), карандаш удерживают в вертикальном положении, пока фронт воды не поднимается доверху, затем его выдерживают во влажном состоянии в парах. конц. HN_4OH. В присутствии Hg^+ посредине карандаша появляется черная полоса; при опрыскивании карандаша 2%-ным р-ром K_2CrO_4 в присутствии Pb^{2+} в месте нанесения испытуемого р-ра появляется желтая полоса; при выдерживании карандаша над конц. HNO_3 в присутствии Ag^+ появляется красная полоса в верхней части карандаша. Разделение происходит быстро (10—15 мин.). Аналогичные результаты получены с карандашами из $CaSO_4$. А. З.

25902. Произведение растворимости гидроокисей некоторых редких элементов. К о р е н м а н И. М., Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 10, 1859—1861

Произведения растворимости гидроокисей некоторых редких элементов, вычисленные на основании данных о pH начала их осаждения, являются величинами одного и того же порядка для каждой гидроокиси и в среднем при 18° имеют следующие значения: $La(OH)_3$ $5\cdot10^{-21}$; $Ce(OH)_3$ $5\cdot10^{-23}$; $Pr(OH)_3$ $7\cdot10^{-24}$; $Nd(OH)_3$ $5\cdot10^{-24}$; $Sm(OH)_3$ $5\cdot10^{-24}$; $Y(OH)_3$ $1\cdot10^{-24}$; $Th(OH)_4$ $4\cdot10^{-45}$; $Ce(OH)_4$ $2\cdot10^{-48}$; $Zr(OH)_4$ $8\cdot10^{-52}$. $La(OH_3)$, являющаяся наиболее сильным основанием среди гидроокисей редкоземельных металлов, отличается бóльшим произведением растворимости. Произведения растворимости для $M(OH)_4$ значительно меньше, чем для $M(OH)_3$. Ф. Л.

25903. Применение насыщенных растворов. Г а л ь в е с - Л а г а р т а (Disoluciones valoradas per se. G á l v e z L a g u a r t a E d u a r d o M.), Inform. quím. analít., 1954, **8**, № 5, 153—156 (исп.)

Применение насыщ. р-ров при аналитич. объемных определениях упрощает метод работы и расчет, что особенно важно для технич. лабораторий. Обсуждено применение насыщ. р-ров $Ca(OH)_2$, H_2BO_3, салициловой к-ты, винной к-ты и др. Рекомендуется составление таблиц для перевода конц-ии насыщ. р-ров в единицы нормальности. Ю. М.

25904. Номограмма для концентраций растворов, измеренных с помощью цепей с несогласующимися константами. Б л е й к (A correlation chart for solution concentrations measured by circuits whose constants are not in agreement. B l a k e G. G.), Analyt. chim. acta, 1955, **13**, № 4, 393—395 (англ.; рез. нем. франц.)

Построены графики зависимости между конц-ией р-ра и показаниями микроамперметра при использовании радиочастотного метода анализа. Графики относятся к 0,01—1 н. р-рам, исследованным различными методами. Даны 3 графика для измерений с выпрямленными радиочастотами (для различных расстояний между электродами на кондуктометрич. ячейке), 2 графика для низкочастотного метода, график для стандартных р-ров и график зависимости сопротивлений небольших кол-в р-ров KCl, помещенных в низкочастотную кондуктометрич. ячейку небольшого диаметра, от их конц-ии. Оба последних графика обнаруживают связь между высокочастотными измерениями и стандартным сопротивлением любого р-ра KCl. Приводятся электрич. схемы, использованные для получения графиков при измерении с выпрямленными радиочастотами и при измерении низкочастотным методом. Н. П.

25905. Изучение органических реактивов. 2. Три изомера фурилдиоксима. 3. Оксаленедиамидоксим, оксаленедиурамедоксим и их сложные никелевые соли. С и н р а, Ё с и к а в а, С и м у р а (有機分析試藥に關する研究.（第2〜3報）.（第2報）. フリルジオキシムの3種の異性體について.（第3報）.オキザレン-ジアミドオキシム並びにオキザレン - ジウラミドオキシムとそのニツケル錯鹽について. 新良宏一郎, 吉川光一, 志村博), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec. 1953, **75**, № 5, 353—357 (япон.)

Сообщение 2. Синтезированный фурилдиоксим состоит из равных кол- в α (анти)- и γ (амфи)-изомеров. Только антиформа вступает в р-цию с Ni, образуя нерастворимый осадок. Синтезированный фурилдиоксим, являющийся смесью α- и γ-изомеров, превращается в β-(син)-форму. Вновь изолированная γ-форма имеет т. пл. 184—185°. Кривая поглощения этих трех форм одинакова.

Сообщение 3. Оксалендиамидоксим $[H_2NC(:NOH)—]_2$ и оксалендиурамидоксим $[(H_2NCONHC(:NOH)—)_2]$ образуют с Ni внутренний комплекс типа Ni I_2 и Ni II_2 в противоположность ф-ле Ni I (NH_3), предложенной Фейглем. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 4087.

Chem. Abstrs, 1953, 47, № 20, 10398. K. Yamasaki

25906. Изучение органических реактивов. 4. Хинальдиновая кислота и ее феррокомплексы. С и н р а, Ё с и к а в а (有機試藥に關する研究.（第 4 報）. キナルジン酸とその第一鉄錯鹽について. 新良宏一郎, 吉川光一）, 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1953, **74**, № 8, 644—647 (япон.)

Хинальдиновая к-та образует с Fe^{2+} красный комплекс с максимумом поглощения при 510 *μм*. Р-р подчиняется закону Бера.

Chem. Abstrs, 1954, 48, № 5, 2507. K. Yamasaki

25907. Изучение органических реактивов. 5. Комплексные соли двухвалентного железа и пиколиновой и хинальдиновой кислот. С и н р а, Ё с и к а в а (有機試藥に關する研究.（第 5 報）. ピコリン酸とキナルジン酸の第一鉄錯鹽についく. 新良宏一郎, 吉川光一）, 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1954, 75, № 1, 44—46 (япон.)

Пиколиновая к-та (I) образует с Fe^{2+} оранжевый комплекс Fe I_3^-, максимум поглощения которого находится при 440 *мμ*. Р-ры подчиняются закону Бера. Ni, Cu и Zn не мешают, так как их комплексы не поглощают при 440 *мμ*. Комплекс хинальдиновой к-ты и Fe^{2+} имеет аналогичный состав и поглощает при 510 *мμ*. Б. Б.

25908. Изучение органических реактивов. 6. Кондуктометрическое титрование 8-оксихинолином. С и н р а, К а т о, Н о м и д з о (有機試藥に關する研究.（第6報）. オキシンによる電導度滴定. 新良宏一郎, 加藤武, 野満靖璋）, 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1954, 75, № 1, 46—48 (япон.)

Произведено кондуктометрич. титрование сульфата меди 8-оксихинолином и 8-оксихинолина при помощи HCl. Б. Б.

25909. Изучение окислительно-восстановительных реакций при объемном анализе. IV. Окисление хлорамином Т. Иодмонохлоридный метод. С и н г х, С у д (Volumetric studies in oxidation-reduction reactions. IV. Oxidation with chloramine-T. Iodine monochloride method. S i n g h B a l w a n t, S o o d K r i s h a n C h a n d e r), Analyt. chim. acta, 1955, **13**, № 4, 301—304 (англ.; рез. франц., нем.)

В предложенном ранее (РЖХим, 1955, 21377) методе определения KJ, N_2H_4, As_2O_3, $SnCl_2$, Sb_2O_3, KCNS и $FeSO_4$ хлорамин В заменен хлорамином Т. Сообщение III см. РЖХим, 1956, 16331. Б. А.

25910. Применение основания вариамина синего в качестве редокс-индикатора и его свойства. Э р д е и, З а л а и, Б о д о р (Variaminkéktípusú ùj re-

dox-indikátorok előállítása és vizsgálata. Erdey László, Zalay Endre, Bodor Endre), Vegyipari kut. int. közl., 1954, 4, 16—21 (венг.; рез. русс.; нем.)

Выделены продукты окисления основания вариамина синего, употребляемого в качестве редокс-индикатора (РЖХим, 1954, 48518), и описаны вновь полученные производные. Мерихиноидное производное не обладает парамагнитными свойствами; хинондиимидное производное образует с анилином, фенолом и *n*-аминобензолсульфамидом мерихиноидные производные. Получены также ацетил-, диацетил-, бензаль- и бензилпроизводные основания вариамина синего. Осуществлен синтез 2,4-диамино-4′-метоксидифениламина, 4-амино-1-(4′-метоксифенил)-нафтиламина, 4-амино-3,4′-диметоксидифениламина и 4-амино-2′,4′-динитродифениламина и исследованы свойства указанных соединений в качестве редокс-индикаторов. Т. Л.

25911. **Получение и стандартизация растворов перхлората церия в хлорной кислоте. Смит** (Preparation and standardization of perchloratoceric acid solutions in perchloric acid. Smith G. Frederick), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 7, 1142—1144 (англ.)

Метод получения перхлората Ce(4+) заключается в восстановлении р-ра $(NH_4)_2Ce\ (NO_3)_6$ при помощи H_2O_2 до $Ce\ (NO_3)_3$, получении р-ра $CeCl_3$ в среде HCl, кипячении $CeCl_3$ с избытком $HClO_4$ (образуется $Ce(ClO_4)_3$) и электроокислении Ce(3+) до Ce(4+). Образующиеся в реакционной колбе пары проходят через колбу Кьельдаля с боковым отверстием (емк. 500—800 *мл*) и поглощаются ~ 800 *мл* конц. NaOH в 1-*л* колбе для фильтрования. Для электроокисления Ce(3+) в Ce(4+) употребляют сетчатый Pt-анод (50—75 *мм*), подвешенный в центре реакционного стакана; катодом служит Pt-проволочка (длина 100 *мм*, диам. 0,5 *мм*), помещенная у боковой стенки стакана. 3 сухие батареи по 0,5 *в* дают возможность окислить Ce(3+), полученный из 220 *г* $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$. Навеску последнего растворяют при 60° в 120 *мл* воды, добавляют небольшими порциями 25 *мл* разб. H_2O_2 (1 : 100) до обесцвечивания р-ра и нагревают до кипения. 500 *мл* HCl (уд. в. 1,19) прибавляют порциями по 25 *мл* к р-ру, с периодич. кипячением, после чего р-р упаривают до ~200 *мл*. К полученному р-ру добавляют несколько кусочков карборунда и 240 *мл* 70%-ной $HClO_4$ и нагревают до выделения паров $HClO_4$. Разб. до 500 *мл* р-р подвергают электроокислению (20—24 час.) и разбавляют до 600 *мл*. Для стандартизации ~ 0,1 н. Ce (4+) употребляют р-р $Na_2C_2O_4$ в $HClO_4$; индикатором служит 0,025 *M* р-р нитроферроина. Л. А.

25912. **Общее рассмотрение экстракции неорганических соединений растворителями. Эрвинг, Россотти, Вильямс** (A general treatment of the solvent extraction of inorganic compounds. Irving H., Rossotti F. J. C., Williams R. J. P.), J. Chem. Soc., 1955, June, 1906—1919 (англ.)

Равновесие между простыми и комплексными ионами в системе из двух несмешивающихся жидкостей авторы рассматривают на основе концепции ступенчатого равновесия (Bjerrum, Metal ammine formation in aqueous solution. Copenhagen, Haase, 1941) и трактовки изотерм распределения по Нернсту (Nernst, Z. phys. Chem., 1891, 8, 110). Для идеальных систем выведено соотношение между коэфф. распределения и средним составом компонентов в каждой фазе. Решение полученного ур-ния в частных производных для переменной конц-ии одного и постоянной конц-ии остальных компонентов может быть использовано для определения относительной степени ассоциации ионов металла с ионами водорода или комплексообразователя в каждой фазе. Описываемые способы применимы для оценки коэфф. распределения и констант устойчивости комплексов в простых идеальных системах и позволяют сделать заключение о возможной природе комплексов, образующихся в более сложных системах. В некоторых случаях комплексы, экстрагируемые органич. р-рителем, присутствуют в водн. фазе в ничтожной конц-ии по сравнению с общим содержанием металла. На величину коэфф. распределения в неидеальных системах влияют изменения взаимной смешиваемости водн. и органич. фазы при добавлении минерал. к-т или солей. Добавление минер. к-т и их солей влияет на величину коэфф. распределения и констант устойчивости комплексов, на отношение объемов водн. и органич. фазы и изменяет процент экстракции. В случаях реэкстракции кривая зависимости процента экстракции от конц-ии добавки проходит через максимум. Исходя из возможного взаимодействия между органич. р-рителем, водой и распределяемым в-вом, авторы считают невозможным указать универсальный ряд эффективности экстрагентов. Отмечено существование эмпирич. закономерностей, в отдельных случаях облегчающих выбор экстрагентов. Так, зачастую низшие члены гомологич. рядов экстрагируют неорганич. соединения с бо́льшей эффективностью, чем высшие. В отсутствие к-т с увеличением смешиваемости фаз эффективность экстракции возрастает. В ряду комплексов 3-валентных металлов с 8-оксихинолином, в которых центральный атом экранирован от р-рителя, сольватация водой или органич. р-рителем настолько мала, что различие экстрагируемости отдельных комплексов можно отнести за счет последовательных равновесий. В таких случаях расположение металлов в ряд по возрастающей экстрагируемости не должно зависеть от природы экстрагирующего р-рителя. Если же сольватируемость водой и органич. р-рителем меняется от одного комплекса к другому, порядок экстрагируемости зависит от природы комплекса и экстрагента. Поскольку изменение содержания к-ты в водн. фазе влияет на относительную активность обоих р-рителей, относительная экстрагируемость двух металлов в данный органич. экстрагент может зависеть от кислотности. Н. П.

25913. **Экстракция следовых количеств индия из кислых растворов бромида в изобутилметилкетон. Эрвинг, Россотти** (The extraction of indium at tracer concentrations from acid-bromide solutions into isobutyl methyl ketone. Irving H., Rossotti F. J.), J. Chem. Soc., 1955, June, 1927—1937 (англ.)

Изучался состав соединений In, экстрагируемых изобутилметилкетоном (I) из водн. р-ров HBr (II), а также влияние различных факторов на величину отношения распределения (q) In между I и II. Определив q как отношение общей конц-ии In в I к общей конц-ии In в водн. фазе, авторы исследовали зависимость этой величины от конц-ии II и ионов In^{3+} (меченого In^{114}), H^+ и Br^-. При распределении In между 0,4—1 н. р-рами II в присутствии или в отсутствие KNO_3 величина q не зависит от общей конц-ии In до $\sim 10^{-5}$ *M*. В этой области конц-ий In в водн. фазе присутствуют только одноядерные частицы: In^{3+}, $InBr^{2+}$, $InBr_2^+$, $InBr_3$, $InBr_4^-$ и ацидокомплекс $HInBr_4$ (III). При более высокой конц-ии In q уменьшается. С понижением конц-ии H^+ в присутствии постоянного избытка KBr или NaBr (0,2*M*) в $7{,}92 \cdot 10^{-5}$ *M* р-ре In, q уменьшается до некоторого постоянного значения, достигаемого при сравнительно высоких pH, когда частная производная $(\partial \lg q / \partial \lg [H^+]) / [Br^-]$ стремится к нулю. Следовательно, в этих условиях I экстрагирует комплексы, не содержащие H^+: $NaInBr_4$, $KInBr_4$ или $InBr_3$. При низких значениях pH величина этой производной стре-

мится к 1. Очевидно, из сильно кислых р-ров I извлекается главным образом III. q возрастает и с увеличением конц-ии ионов Br^- в водн. р-ре KBr, причем при $[H^+]=0{,}0016$; 0,20 и 0,26 *г-ион/л* производная $(\partial \lg q/\partial \lg [Br^-])_{[H^+]}$ соответственно равна 1,6; 2,3 и 2,4. При pH ~ 3 I экстрагирует из р-ра $InBr_3$, а из более сильнокислого р-ра ($[H^+] > 0{,}1$ *M*) III или $KInBr_4$. В р-рах NaBr производная $[\partial \lg q/\lg [Br^-]_{[H^+]}$ при $[H^+]=0{,}2M$ и 0,0016 *M* равна 2,3. На этом основании, а также по результатам изучения зависимости q от $[H^+]$, сделан вывод, что при низкой кислотности водн. р-ра, I экстрагирует $NaInBr_4$. В присутствии и отсутствие индиферентной соли (KNO_3) q возрастает с увеличением конц-ии HBr. Добавление KNO_3 вызывает уменьшение q и увеличение производной $(\partial \lg q / \partial \lg C_{HBr})$. На основе величин этой производной и $(\partial \lg q / \partial \lg [Br^-])_{[H+]}$ подтверждена экстракция III из сильнокислых р-ров I. Пользуясь ранее опубликованными величинами первых трех последовательных констант образования бромидных комплексов In (РЖХим, 1955, 37080), предположено, что $K_4 < 0{,}2$, а константа устойчивости $\beta_4=200$. В водной фазе, даже при высокой конц-ии иона Br^-, $InBr_4^-$ присутствует в относительно малых кол-вах и из сильнокислых сред I экстрагирует главным образом III; $InBr_3$ почти не переходит в органич. слой, хотя в водн. р-рах в широком интервале конц-ий $[Br^-]$ образуется гораздо больше $InBr_3$, чем III. Из р-ров, содержащих MNO_3 (M=K, Na), I экстрагирует наряду с III, $MInBr_4$. Результаты изучения экстракции бромидного комплекса In укладываются в ур-ния, ранее выведенные для идеальных систем (см. предыдущий реф.). Н. П.

25914. **Экстракция индия при макроконцентрациях из бромистоводородной кислоты в изобутилметилкетон и этиловый эфир. Эрвинг, Россотти** (The extraction of indium at macro-concentrations from hydrobromic acid into isobutyl methyl ketone and diethyl ether. Irving H., Rossotti F. J. C.), J. Chem. Soc., 1955, June, 1938—1946 (англ.)

Изучалось влияние конц-ии In (меченного постоянным кол-вом In^{114}) на величину отношения распределения q (см. предыдущий реф.) In между р-рами HBr (I) и изобутилметилкетоном (II) или этиловым эфиром (III) и природа образующихся бромидных комплексов In. Величина q между 0,20; 0,39 или 0,975 н. I и II при $\sim 10^{-5}$ *M* In не зависит от конц-ии In. В более конц. р-рах In величина q для той же системы при всех указанных кислотностях непрерывно падает с увеличением конц-ии In, что объясняется явлениями ассоциации In в водн. фазе. На превышение степени ассоциации In в водн. фазе относительно II указывает отрицательное значение производной $(\partial \lg q/\partial \lg C_{In})_{[HBr]}$ в области макроконцентраций In. Эксперим. значение производной — 0,5 находится в интервале $0 \geqslant (\partial \lg q/\partial \lg [In])_{[HBr]} \geqslant -1$, отвечающем сосуществованию одноядерных и двуядерных частиц в водн. фазе и экстракции органич. р-рителем только мономерной формы. График зависимости lg конц-ии In в II от lg конц-ии In в р-рах I в очень разб. р-рах In имеет наклон, равный единице. В более конц. р-рах In величина наклона прямой стремится к 0,5, что указывает на значительную димеризацию In в его 0,1 *M* р-рах. Авторы исключают возможность образования гидроксилсодержащих димеров и показывают, что в водн. фазе основное значение имеет димер In_2Br_6. Аналогичная вышеуказанной зависимость между q и конц-ией In получена для распределения In между II и 0,2; 0,375 или 0,563 *M* р-рами I, ионная сила которых добавлением KNO_3 доведена до 1 *M*. Наклон ветвей билогарифмич. графика точно соответствует вышерассмотренному случаю распределения In между II и р-рами I в отсутствие KNO_3. Однако при равной кислотности водн. фазы q меньше в присутствии KNO_3, чем в его отсутствие. На основе полученных данных сделано заключение, что в присутствии KNO_3 преобладающим димером водн. фазы является $In_2Br_7^-$, который, подобно In_2Br_6, плохо экстрагируется II. Согласно данным анализа, в II при макроконцентрациях In переходит в ацидокомплекс $HInBr_4$. Для указанных димеров расчетные значения констант равновесия $\beta_{2,6}$ и $\beta_{2,7}$ соответственно равны $3 \cdot 10^{12} - 10^{13}$ и $\sim 10^{13}$. Константы димеризации для р-ций $2InBr_3 \rightleftarrows In_2Br_6$ и $InBr_3 + InBr_4^- \rightleftarrows In_2Br_7^-$ соответственно равны $5 \cdot 10^5 - 4 \cdot 10^6$ и $\sim 10^7$. Образование гидроксилсодержащих димеров исключается. При распределении In между III и 1,80—3,24 н. р-рами I в отсутствие KNO_3 величина q возрастает с увеличением конц-ии металла в водн. фазе. На основании результатов хим. анализа эфирных экстрактов сделан вывод, что III экстрагирует декагидрат ацидокомплекса $HInBr_4 \cdot 10H_2O$. Эфирный экстракт проводит электрич. ток и содержит ацидокомплекс In в виде $H_3O^+(H_2O)_9InBr_4^-$. Методом спектров комб. расс. в эфирном и метилизобутилкетоновом экстракте кислых р-ров бромида In обнаружены тетраэдрич. ионы $InBr_4^-$. Н. П.

25915. **Экстракция хлорида трехвалентного железа неводными растворителями. Чокли, Вильямс** (The extraction of ferric chloride into non-aqueous solvents. Chalkley D. E., Williams R. J. P.), J. Chem. Soc., 1955, June, 1920—1926 (англ.)

При распределении HCl или HBr между водн. р-ром и этиловым (I) или изопропиловым (II) эфиром конц-ия к-т в органич. слое возрастает с их конц-ией в водн. фазе. При равных начальных объемах обеих фаз и конц-ии HCl в водн. р-ре 4,88 *M* конц-ия к-ты в I и II после распределения составляет соответственно $1{,}6 \cdot 10^{-3}$ и $2{,}2 \cdot 10^{-3}$ *M*. При конц-ии HCl $< 2{,}8$ *M* вся к-та, извлеченная I и II, нацело диссоциирована на ионы. Содержание воды в I и II, насыщ. HCl, сначала уменьшается с увеличением конц-ии последних, а затем (начиная с $\sim 8{,}6$ *M* HCl при экстракции с помощью I) почти не изменяется. При равных конц-иях HCl в водн. слое конц-ия воды в I свыше чем в 2 раза, больше чем в II. С увеличением общей конц-ии к-ты возрастает содержание эфира в водн. фазе, что влияет на константы диссоциации к-т и величины коэфф. распределения (КР). Изменение объема фаз при смешении I с р-рами HCl значительно возрастает под влиянием добавок CH_3OH (III), что также ведет к отклонению системы от идеального поведения. Однако и в присутствии III конц-ия воды в I уменьшается с увеличением конц-ии HCl вследствие возрастания кол-ва сольватируемой в водн. фазе к-ты. При различных добавках III конц-ия HCl в I изменяется в зависимости от начальной конц-ии HCl в водн. р-ре по кривой с максимумом. Появление максимума объясняется понижением конц-ии воды и III в эфирном слое. При низких конц-иях Fe и кислотности полимеризация не имеет места. Величина КР Fe(3+) между водн. р-рами HCl и I или II увеличивается с конц-ией HCl в водн. фазе. Введение III изменяет эту закономерность, и зависимость КР от конц-ии HCl выражается кривой с максимумом. Положение максимума отвечает наибольшей величине конц-ий HCl в органич. слое. Это объясняется тем, что распределение зависит не только от последовательных равновесий, но и от изменения активности р-рителя. Н. П.

25916. **Экстракция галогенидов индия органическими растворителями. Эрвинг, Россотти** (The extraction of the indium halides into organic solvents. Irving H., Rossotti F. J. C.), J. Chem. Soc., 1955, June, 1946—1966 (англ.)

Изучалось распределение хлоридов, бромидов и иодидов In^{3+} (меченого In^{114}) между водн. р-рами соответствующих к-т и некоторыми кетонами, альдегидами, спиртами, простыми и сложными эфирами. Менее подробно изучено распределение галогенидов In^{3+} (InX_3) между к-тами и углеводородами или их хлорпроизводными. Равновесие распределения InX_3 между $\sim 10^{-5}$ M подкисленными водн. р-рами InX_3 и органич. р-рителями во всех случаях устанавливается за 2—3 мин. встряхивания. Как правило, равновесный объем водн. фазы больше начального. Увеличение объема водн. слоя и распределение к-ты между фазами приводит к уменьшению кислотности водн. р-ра по отношению к ее первоначальному значению. Достижимая равновесная кислотность водн. слоя N, как правило, проходит через максимум, положение которого зависит от природы к-ты и органич. р-рителя. Кроме к-ты, в органич. слой переходит некоторое кол-во воды, в большинстве случаев сначала уменьшающееся, а затем несколько увеличивающееся с возрастанием конц-ии к-ты. Кислотность водн. слоя оказывает большое влияние на величину отношения распределения q (см. реф.25914) InX_3 между фазами. $\lg q$ при распределении InX_3 между р-рами HJ или HBr и нижеперечисленными органич. р-рителями сначала почти линейно возрастает с N HJ (HBr) в водн. слое, затем проходит через довольно острый максимум, после которого начинает уменьшаться. Снижение q обычно совпадает с большими изменениями объемов фаз в равновесии по сравнению с их начальными величинами. Графики $\lg q = f(\lg N)$ для случаев экстракции из р-ров HCl имеют гораздо более крутой наклон по отношению к оси N и в большинстве случаев не проходит через максимум. Из солянокислых р-ров даже наиболее эффективно действующие экстрагенты-метилпропилкетон (I) и метилизопропилкетон (II) количественно извлекают $InCl_3$ только из конц. по HCl водн. р-ров ($>$ 5 н.) 2,2'-дихлордиэтиловый эфир (III) и диизопропиловый эфир (IV) даже в наиболее благоприятных условиях (при начальной конц-ии HCl $\sim$ 9 н.) экстрагирует $<$ 20% $InCl_3$. Кривые зависимости процента экстракции E InX_3 от начальной конц-ии HCl или HBr зачастую проходят через максимумы, которые для одного и того же экстрагента находятся при меньшей кислотности (1—6 н.) водн. р-ра в случае HBr, чем в случае HCl (6—9 н.). Из р-ров 0,1—1 н. по HJ, InJ_3 экстрагируется р-рителями почти количественно, что может иметь применение в анализе. Знак градиента $\partial E/\partial N$ определяется знаками и относительными величинами $\partial R/\partial N$ и $\partial q/\partial N$, поскольку как q, так и отношение объемов фаз в равновесии R зависит от N. Для случаев экстракции InX_3 из р-ров в HCl, HBr и HJ эффективность различных р-рителей уменьшается в ряду: I или II $>$ изобутилметилкетон $>$ фурфурол $>$ этилацетат $>$ диэтиловый эфир $>$ изоамиловый спирт $>$ изоамилацетат $>$ III $>$ IV. Этот ряд может быть полезен при выборе р-рителей для экстракции аналогичных неорганич. соединений. Наиболее эффективные экстрагенты в ряде случаев характеризуются сравнительно высокими величинами дипольного момента, диэлектрич. постоянной, молярной растворимости воды в экстрагенте и прочности H-связи. Углеводороды и другие малоэффективные р-рители характеризуются низкими значениями указанных величин. Авторы считают, что в органич. слой переходит главным образом гидратированный ацидокомплекс $HInX_4 \cdot nH_2O$. Процент образования комплексного иона InX_4^- должен убывать в ряду хлориды $>$ бромиды $>$ иодиды. Величины q по данным опыта возрастают в ряду: хлориды $<$ бромиды $<$ иодиды. В этой же последовательности возрастают величины отношения растворимостей InX_3 в различных органич. р-рителях к растворимости в воде. Н. П.

25917. Анализ аналогов. Развитие общей теории распределения и ее применение к определению цианокобаламина и оксокобаламина в их смесях. **Хиткот, Дафф** (The analysis of analogues. A development of the general theory of partition and its application to the determination of cyanocobalamin and hydroxocobalamin in mixtures. Heathcote J. G., Duff P. J.), Analyst, 1954, **79**, № 945, 727—731 (англ.)

Обсуждена теория распределения и выведена ф-ла для расчета содержания аналогов в смесях в предположении, что распределение каждого из компонентов 2- или 3-компонентной смеси не зависит от присутствия других компонентов. Метод определения кобаламина и оксокобаламина основан на зависимости, существующей между составом смеси аналогов и кажущимися коэфф. их распределения. В р-рах сначала определяют общее содержание 50—80γ/*мл* кобаламинов при 356 *мμ*, затем в делительные воронки вводят 3 аликвотные порции исследуемого р-ра по 20 *мл*. Р-ры встряхивают 2 мин. с 20 *мл* сухого бензилового спирта (I) и оставляют на 5 мин. Встряхивание и отстаивание повторяют дважды, чтобы обеспечить равновесие фаз. Затем 15 *мл* нижней фазы (р-рителя) и 15 *мл* водн. фазы переносят в центрифужные пробирки и после центрифугирования отбирают по 4 *мл* р-ра и добавляют по 1 *мл* C_2H_5OH. Оптич. плотность обеих фаз определяют при 356 *мμ* при т-ре 20—22°, употребляя для сравнения р-ры контрольных опытов. При работе с твердыми пробами их растворяют в известном кол-ве воды, предварительно насыщ. I, в качестве р-рителя употребляют I, насыщ. водой. При соотношении объемов фаз 1 : 1, нижний предел конц-ии р-ров 20γ /*мл*. Коэфф. распределения меняется в зависимости от содержания цианокобаламина, причем теоретич. коэфф. отличается от эксперим. максимум на 0,005. М. П.

25918. Определение анионов методом хроматографии на бумаге. (6). Применение фильтровальной бумаги в аналитической химии. **Накано** (クロマトグラフ法による無機陰イオンの分析. 濾紙による分析化學の研究. 第6報. 仲野尚一), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan.Pure Chem. Sec., 1953, **74**, № 1, 56—58 (япон.)

Проявители, содержащие NH_3, напр. смесь NH_4OH-ацетон-C_4H_9OH (4 : 13 : 3), пригодны для разделения анионов. Величины R_f анионов в порядке возрастания: MnO_4^-, CrO_4^{2-}, SO_4^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, CO_3^{2-}, CN^-, Cl^-, Br^-, J^-, SCN^-. В большинстве случаев анионы фиксируются опрыскиванием р-ром $AgNO_3$ или $Pb(NO_3)_2$. Б. Б.

25919. Хроматография на бумаге неорганических ионов. XI. Поведение некоторых комплексов трехвалентного кобальта. **Ледере** (Paper chromatography of inorganic ions. XI. The behaviour of some cobalt (III) complexes. Lederer M.), Analyt. chim. acta, 1955, **13**, № 4, 350—352 (англ.; рез. франц., нем.)

Определены значения R_f комплексов Co (3+) с различными зарядами (гексамминкобальтихлорид, нитратопентамминкобальтихлорид, *транс*-динитротетрамминкобальтихлорид, тринитротриамминкобальт, аммоний-тетранитродиамминокобальтиат, натрийгексанитрокобальтиат) при использовании в качестве проявителя следующих смесей: ацетон-HCl-вода, C_4H_9OH-1 н. HCl, C_4H_9OH-NH_4OH, C_4H_9OH-CH_3COOH, вода. В присутствии органич. р-рителей наименее ионизированный комплекс перемещается наиболее быстро, пока не начнется его разложение; в присутствии воды высокоионизированные комплексы переме-

щаются быстрее, чем однозарядные или нейтральные комплексы. Сообщение X см. РЖХим, 1956, 4103.

А. З.

25920. Хроматография на бумаге катионов щелочных и щелочноземельных элементов. Гордон, Хьюэл (Paper chromatography of alkali and alkaline earth cations. Gordon H. T., Hewel C. A.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 9, 1471—1474 (англ.)

Смесь K^+, Na^+, Mg^{2+} и Ca^{2+} (по 0,1—10γ) разделена методом одномерной хроматографии на бумаге в течение 2 час. при применении в качестве проявителя смеси 98—99%-ный *изо*-C_3H_7OH-пиридин-лед. CH_3COOH-H_2O(8 : 8 : 1 : 4). Метод пригоден для анализа крови и других биологич. жидкостей (⩽1 μл). Возможно разделение Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+} и Be^{2+}.

Т. Б.

25921. Некоторые случаи применения электрода с принудительным отрывом капель. Арефьева Т. В., Позднякова А. А., Сб. науч. тр. Гос. н.-и. ин-та цвет. мет., 1955, № 10, 338—344

Отношение диффузионных токов (i_d) волн, снятых с помощью обычного электрода (ОЭ) и электрода с принудительным отрывом капли (ЭПО) равно $\sqrt[6]{t} : \sqrt[6]{t_1}$, где t — перид капания ОЭ, а t_1 — период капания ЭПО. i_d, текущий на ЭПО при t_1 = 0,2—0,25 сек., пропорционален конц-ии Pb на фоне 3 н. и Ge на фоне 6 н. HCl. Пропорциональность нарушается при конц-ии Ge и Pb < 5 *мг/л*, вероятно, благодаря влиянию большого остаточного тока при таких низких конц-иях. На основании этого авторы утверждают, что ЭПО не имеет никаких преимуществ перед ОЭ при определении малых кол-в металлов, но имеет большое практич. значение при определении электроотрицательных металлов в присутствии большего кол-ва более электроположительных металлов. Разработан метод определения цветных металлов в рудах и продуктах их переработки (Cu-кеки, Cd-губка, сульфид кадмия, Ni-электролиты, металлич. Cd, р-ры купоросного цеха), напр., Zn, Ni и Cd в присутствии большого кол-ва Cu; Zn и Ni в присутствии большого кол-ва Cd; Zn в присутствии большого кол-ва Ni. К 1 *г* тонкоизмельченного материала или аликвотной части электролита приливают 25 *мл* разб. HCl (2 : 1) и кипятят 20—25 мин. При определении Ni пробу разлагают смесью HCl, HNO_3 и H_2SO_4, нагревая до появления паров SO_3. Затем прибавляют 10 капель 5%-ного р-ра H_2O_2 и кипятят еще 3—5 мин. Р-р охлаждают, добавляют NH_4OH до образования $Fe(OH)_3$ плюс избыток 10 *мл*. Разбавляют до 100 *мл*, перемешивают, отбирают в стаканчик ~20 *мл* р-ра, прибавляют 0,5—0,7 *г* Na_2SO_3, 5 капель 1%-ного р-ра столярного клея и полярографируют. Необходимый период капания (10 капель в 2,5—3 сек.) устанавливают регулированием зазора между капилляром и лопаточкой.

С. Ж.

25922. Вольтамметрия при постоянном токе. Экспериментальная оценка. Рейлли, Эверетт, Джонс (Voltammetry at constant current. Experimental evaluation. Reilley Charles N., Everett Grover W., Johns Richard H.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 4, 483—491 (англ.)

Электролиз р-ров при постоянном токе выполняют в ячейке (РЖХим, 1956, 9473) с Hg-электродом диам. <2 *см*. Через сопротивления ячейка соединена с батареями. Изменяя напряжение и сопротивление, получают в цепи ток 10^{-3}—10^{-7} *а*. Потенциал E рабочего электрода во время электролиза измеряют pH-метром и регистрируют с помощью самописца. Изменяя силу тока I в цепи, устанавливают переходное время (ПВ) в интервале 4—60 сек. Если в качестве рабочего электрода применяют слой Hg, то наиболее подходящим индиферентным электролитом (ИЭ) является 0,1 или 0,01 *M* р-р KNO_3. В этом случае удается наблюдать восстановление многих ионов, так как выделение H_2 при $I = 3{,}5\cdot10^{-5}$ *а* происходит при $E > -1$ *в* (насыщ. к. э.). В некоторых случаях при электролизе появляется аномальная волна, исчезающая после перемешивания током N_2 или встряхивания р-ра. Аномальная волна приписывается образованию адсорбционного слоя кислорода или HgO на поверхности Hg. Если используют рабочий электрод из полированной Pt, то в качестве ИЭ применяют KCl или фосфатный буфер. Кривые E — время t для электрода из полированной Pt в среде 0,001 *M* по HCl, 0,1 *M* по KCl выражены четко, причем на свежеочищенной Pt водород выделяется при более положительных потенциалах. Однако ПВ на любых стадиях очистки электрода одно и то же. Следовательно, очистка уменьшает перенапряжение выделения водорода на электроде, но не влияет на его эффективную поверхность. В соответствии с требованиями теории (РЖХим, 1955, 55300) значения корня квадратного из ПВ при электролизе Cd^{2+} с Hg-катодом ($I = 5{,}0\cdot10^{-6}$ *а*; $1\cdot10^{-5}$ *а* или $2{,}3\cdot10^{-5}$ *а*) линейно изменяется с конц-ией Cd^{2+} в интервале $(1—6{,}90)\cdot10^{-4}$ *моль/л*. Угол наклона прямых по отношению к оси конц-ий возрастает с уменьшением I. Те же закономерности отмечены для анодного окисления $K_4Fe(CN)_6$ на Pt-электроде. Для восстановления Cd^{2+}, Pb^{2+} и Zn^{2+} на Hg-электроде соблюдается постоянство среднего значения величины $I\tau^{1/2} / nC^{\circ}D^{1/2}$ (τ — ПВ, n — число электронов, участвующих в электродном процессе, C° — конц-ия р-ра в *молях/л*, D — коэфф. диффузии) в пределах 4,3%. В согласии с теорией, потенциалы четверть волны, определенные для Cd^{2+} и Pb^{2+} по кривым $E = f(t)$, практически не зависят от конц-ии компонентов смеси. При восстановлении же на Pt-электроде величины $E_{1/4}$ смещаются в отрицательную сторону (для Pb^{2+} это смещение составляет —0,15 *в*). Волна восстановления Pb^{2+} на Pt хорошо воспроизводима. Волна восстановления Cd^{2+} в верхней части искажается из-за одновременного восстановления H^+. Система Fe^{2+} — Fe^{3+} на Pt-электроде не вполне обратима; степень необратимости уменьшается при снижении плотности тока. При использовании хронопотенциометрич. метода (вольтамметрии при постоянном токе) для колич. анализа смесей (напр. 10^{-4} *M* р-ров $Pb^{2+} + Cd^{2+} + Zn^{2+}$) следует учитывать увеличение ПВ при последовательном восстановлении присутствующих ионов. Это явление можно использовать для повышения чувствительности определения одного иона путем введения добавок более электроположительного иона.

Н. П.

25923. Осциллополярографический метод открытия веществ на фильтровальной бумаге. Пехан, Калаб, Палечек (Oscillopolarographische Detektion der Stoffe auf dem Filtrierpapier. Pechan Z., Kalab D., Paleček E.), Pharmazie, 1955, **10**, № 9, 526—528 (нем.)

Опыты производили в простом сосуде, в котором полоска фильтровальной бумаги (ватман или Шлейхер—Шюлль) была положена таким образом, что оба конца ее были погружены в индифферентный электролит, всасывавшийся до того места, в котором находилось анализируемое в-во. В этом месте электрод соприкасается с бумагой. С помощью стационарного амальгамированного Cu-электрода сняты осциллограммы типа $dV/dt = f(V)$ для гистидина, триптофана, фенилаланина, цистеина, цистина, метионина, γ-амино-α-оксомасляной к-ты и Zn^{2+} на фоне 1 н. KOH. Преимущество метода заключается в том, что необходимое для анализа кол-во в-ва очень мало: для открытия Zn^{2+} в полярографич. ячейке требовалось 3,2 *мг* $ZnSO_4$, а для открытия на фильтровальной бумаге лишь

0,032 *мг*. Кол-ва наносимых на бумагу аминокислот составляли 6—12 γ. Метод применим для колич. интерпретации хроматограмм. О. Б.

25924. Перфокарточная система индексации данных спектрального анализа. Ван-Сомерен (Notes on a punched card indexing system for spectrochemical communications. Van Someren Ernest H. S.), Appl. Spectroscopy, 1953, **7**, №, 2, 89—90 (англ.)

Описана система индексации данных спектрального анализа с использованием стандартных перфокарт, охватывающая данные об источнике публикации, типе излучения, источнике и пределах изменения радиации, дисперсионном устройстве и аппаратуре для регистрации излучения. И. Р.

25925. К вопросу о природе процессов на электродах при искровом возбуждении спектра. Куделя Е. С., Автомат. сварка, 1954, № 2, 66—70

Рассматриваются процессы поступления в-ва электродов в разряд при спектральном анализе с искровым возбуждением спектра и предложена теория, объясняющая явления, сопутствующие обыскриванию, как явления диффузионного происхождения. Указаны способы уменьшения влияния явлений, сопутствующих обыскриванию, а именно: нагрев при помощи индукционных нагревателей образцов до т-р, близких к т-рам плавления металла, применение ВЧ-искровых источников, напр. ВЧ-искры (Рабкин Д. М. и др., Автомат. сварка, 1950, **3**, 10), а также применение мощных импульсных источников света с локализацией разряда. Г. К.

25926. Точность в эмиссионной рентгеновской спектрографии. Лебхавский, Пфейффер, Земани (Precision in X-ray emission spectrography. Liebhafsky H. A., Pfeiffer H. G., Zemany P. D.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № **8**, 1257—1258 (англ.)

При ионизационной регистрации спектра статистика числа N сосчитанных фотонов приводит к разбросу отдельных значений N в соответствии с распределением Гаусса. При отсутствии других источников ошибок средняя квадратичная ошибка минимальна и равна $\sqrt{\overline{N}}$. В противном случае средняя квадратичная ошибка σ больше $\sqrt{\overline{N}}$. Разность этих значений может качественно характеризовать наличие и роль других источников погрешностей эксперимента. Влияние фона не учитывается. В. С.

25927. Спектральный анализ металлов с применением вращающегося электрода. Дотсон (A rotating electrode for spectrographic analysis of metallic samples. Dotson Clifford L.), Appl. Spectroscopy, 1955, **9**, № 1, 33—36 (англ.)

Пробу расплавленного цинка при помощи стальной формы превращают в диск диам. ~63 *мм*, подвергая диск дополнительной механич. обработке. Изготовленный таким способом электрод устанавливают перпендикулярно щели спектрографа и вращают мотором со скоростью 2—3 об/мин. Верхний электрод — из графита. Спектр возбуждается в разряде низковольтной искры при емк. в 10 $\mu ф$ и самоиндукции 130 $\mu гн$ при определении Sn и 5 $\mu ф$ при определении Pb, Al и Fe. Аналитич. пары линий (в А) и пределы конц-ий (в %): Pb 2833,0 — Zn 3018,4, 0,3—1,5; Sn 3009,1—Zn 3018,4, 0,2—2.0; Al 3082,2 — Zn 3018,4, 0,07—0,2; Al 3082,2 — Zn 3075, 3,0—6,5; Fe 2599,9 —Zn 3018,4, 0,005—1,5. Ошибка анализа при применении вращающегося электрода значительно меньше, чем с неподвижными электродами. Э. Т.

25928. Определение только одного компонента в смеси. Быстрый спектрофотометрический метод. Аллен, Риман (Determining only one compound in mixture. Short spectrophotometric method. Allen Eugene, Rieman William, III), Analyt.) Chem., 1953, **25**, № 9, 1325—1331 (англ.)

Предложен математич. метод вычисления содержания одного компонента в многокомпонентной смеси, при котором достаточно снятия показаний только при двух или трех длинах волн. Компонент I в смеси компонентов I, II, III... N определяют как частное от деления Ф на константу f_1 при условии, что константы f_{II}, $f_{III} \dots f_N$ могут быть сделаны равными нулю. Ф вычисляют из ур-ния $\Phi = \alpha A_1 - \beta A_2 - \gamma A_3$, где α, β и γ — положительные константы, A_1, A_2, A_3 — оптич. плотности при трех различных длинах волн. При aN_1 / aN_2 (a — уд. поглощение) $= K = \beta / \alpha$, конц-ия искомого компонента $C_1 = (A_1 - KA_2) / (a_{I_1} - Ka_{I_2})$. В данном случае $\gamma = 0$ и измерения ведут при двух длинах волн. При $\gamma \neq 0$ измерения ведут при трех длинах волн и конц-ию искомого компонента C_1 вычисляют по ур-нию: $C_1 = \{(A_1 - K')[MA_2 + (1 - M)A_3]\} / \{(\alpha_{I_1} - K^1)[Ma_{I_2} + (1 - M)a_{I_3}]\}$, где $K'M = \beta / \alpha$, а $K'(1 - M) = \gamma/\alpha$; $M = \beta / (\beta + \gamma)$. Пользуясь этим ур-нием, находят 3 длины волн, при которых для всех компонентов, за исключением искомого, отношение между уд. поглощением при одной длине волны к среднему значению уд. поглощения при двух других длинах волн является постоянным. Приведены примеры определения пиридина в 6-компонентной смеси. Для определения двух дополнительных длин волн пользовались графич. методом. Т. Л.

25929 К. Основы качественного неорганического анализа для химиков-производственников и лаборантов. Изд. 4-е. Гильде (Grundriß der qualitativen anorganischen Analyse für Chemiewerker und Laboranten. 4. Aufl. Gilde Werner. Leipzig, Fachbuchverl., 1955, 44 S., 1.85 DM) (нем.)

25930 К. Быстрый качественный анализ. Шлейхер (Qualitative Schnellanalyse. Zsgest. nach d. Arbeiten v. G. Charlot u. a. Schleicher A. Berlin, de Gruyter, 1954, VI, 82 S., 7. 80 DM) (нем.)

25931 К. Качественный полумикроанализ. Уэлчер, Хан (Semimicro qualitative analysis, Welcher Frank Johnson, Hahn R. B. Van Nostrand, 1955, 497 pp., 8 doll.) (англ.)

25932 К. Введение в органический качественный анализ. Изд. 6-е. Штаудингер (Anleitung zur organischen qualitativen Analyse. 6. Aufl. Staudinger Hermann. Berlin, Göttingen, Heidelberg, Springer-Verl., 1955, XII, 168 S., 12.60 DM) (нем.)

25933 К. Спектрографическое определение следов элементов в окиси вольфрама при помощи прикатодного слоя дуги и колориметрических методов. Лоунамаа (Determination of trace elements in tungsten oxide by spectrographic cathode layer and colorimetric methods. Lounamaa Niilo, Suomalais. tiedeakat. toimituks., 1955, sar. A — II, № 63, 95 p.) (англ.)

См. также: 8395

АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

25934. Определение лития. Резник, Кайсер, Долтон (Analysis of lithium. Resnick James D., Kiser Robert W., Dalton J. Lester), Proc. Iowa Acad. Sci., 1953 (1954), **60**, 315—318 (англ.)

К 2—5 *г* анализируемого смазочного материала приливают 100 *мл* HCl (1 : 1), нагревают при перемешивании 20 мин., охлаждают до 18—20°, фильтруют; к фильтрату добавляют насыщ. р-р KOH до щел. р-ции по метиловому оранжевому, приливают 3—4 *мл* р-ра KOH, нагревают до кипения и фильтруют, не охлаждая; фильтрат охлаждают до 18—20°, приливают ~20 *мл* р-ра KJO_4 (для приготовления последнего растворяют 24,0 *г* KOH в 150 *мл* воды, охлаждают, добавляют 9,33 *г* KJO_3, затем 11,75 *г* $K_2S_2O_8$, разбавляют до получения прозрачного р-ра, защищают от CO_2; р-р пригоден ⩾ 1 месяца), нагревают до ~ 70°, осадок $LiJO_4$ отфильтровывают и растворяют в 5 *мл* конц. HCl, добавляют $HClO_4$ для удаления K (⩽ 5 *мг*), осадок отфильтровывают и дважды промывают $HClO_4$; добавляют 1 *г* твердого $(NH_4)_2SO_4$, выпаривают досуха, нагревают до исчезновения паров SO_3, охлаждают и взвешивают в форме Li_2SO_4. Погрешность ~ 0,9—0,5%. Определение требует меньше времени, чем обычные методы. А. З.

25935. Косвенный колориметрический метод определения бериллия. Сундерасан, Дас (An indirect colorimetric method for the determination of beryllium. Sunderasan M., Das Sankar M.), Analyst, 1955, **80**, № 954, 697—699 (англ.)

Метод определения Be основан на его осаждении в форме $BeNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ с последующим спектрофотометрич. определением P в осадке в виде фосфорномолибденовой к-ты. Испытуемый р-р в центрофужной пробирке разбавляют до ~ 30 *мл*, прибавляют 1 *мл* 10%-ного р-ра $(NH_4)_2HPO_4$, 2—3 капли 0,05%-ного спирт. р-ра бромкрезолового зеленого и слегка подкисляют HCl (1 : 1); помещают пробирку в водяную баню и прибавляют по каплям 2 н. CH_3COONH_4 до pH 5. Оставляют пробирку в водяной бане на 30 мин., затем охлаждают, центрофугируют, 15 мин. при 2500 об/мин, декантируют жидкость через фильтр (ватман № 40). Осадок промывают 3 порциями промывной жидкости (2%-ный р-р NH_4NO_3 доводят до pH 5,3 при помощи CH_3COONH_4), растворяют в горячей HNO_3 (1 : 4), упаривают р-р для удаления избытка HNO_3, затем к остатку добавляют 15 *мл* 2 н. H_2SO_4, 5 *мл* 10%-ного р-ра $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ разбавляют до 50 *мл* и через 15 мин. фотометрируют на кварцевом спектрофотометре Бекмана при 390, 400 и 420 *мμ*. Мешающее действие Cu, Ni, Zn, Fe, Al, Ca и Mg устраняют прибавлением к исследуемому р-ру 1 *мл* 10%-ного р-ра комплексона III; в присутствии Ti до установления pH добавляют несколько капель H_2O_2. Метод применим к р-рам Be с конц-ией 2—20 γ/*мл* и служит для определения Be в рудах и сплавах с низким его содержанием. Т. Б.

25936. Фотоколориметрическое определение бериллия с помощью торона. Адамович Л. П., Мирная А. П. В сб.: Соврем. методы анализа в металлургии, М., Металлургиздат, 1955, 172—175

3 *мл* анализируемого р-ра с pH ≈ 12 помещают в стаканчик, приливают 4 *мл* боратной буферной смеси с pH 12,4 и 3 *мл* р-ра торона конц-ией 0,0426 *г* в 100 *мл*. Р-р перемешивают, наливают в кювету длиной 20 *мм* и помещают при зеленом светофильтре в правый луч фотоколориметра (на пути левого луча ничего нет). Измерительный барабан ставят на 100% пропускания и приводят ток в гальванометре к нулю. Затем в другом стаканчике смешивают 7 *мл* буферной смеси и 3 *мл* р-ра торона и измеряют пропускание этой холостой смеси также в правом луче. Градуировочную кривую получают, измеряя пропускание р-ров с известной конц-ией Be. Для каждой конц-ии делают от 16 до 20 измерений. Разработанный прием применен для колич. определения Be в Al-соли. Если р-р обработать на холоду избытком NaOH и в фильтрате после удаления осадка определять Be, то 200-кратный избыток Al, Fe^{3+} и Mn^{2+} не мешает определению. Магний мешает при 200-кратном избытке и не мешает при соизмеримых с Be кол-вах. Zn, Ca и Cu мешают, если присутствуют в соизмеримых с Be кол-вах. В. С.

25937. К определению алюминия и фтора реактивом стильбазо. Назаренко В. А., Бирюк Е. А. В сб.: Соврем. методы анализа в металлургии. М., Металлургиздат, 1955, 188—189

Для определения Al в присутствии F к 1 *мл* нейтр. анализируемого р-ра, содержащего до 5γ Al и до 10 γ F, приливают 0,1 *мл* 0,1 н. HCl, 0,1 *мг* р-ра $BeCl_2$ (200 γ Be в 1 *мл*), 0,15 *мл* 5%-ного р-ра аскорбиновой к-ты, 2,5 *мл* ацетатной буферной смеси (pH 5,4) и 0,5 *мл* 0,01%-ного водн. р-ра стильбазо. Полученный р-р разбавляют водой до 5 *мл*, перемешивают и через 10 мин. сравнивают со шкалой стандартов, которую готовят таким же образом. Р-ция Al со стильбазо может служить основой метода для колориметрич. определения F. При определении F содержание Al в анализируемом р-ре должно быть известно (определяют описанным выше способом). Затем отбирают 1 *мл* нейтр. анализируемого р-ра, содержащего ⩽ 10 γ F и ⩽ 5 γ Al, и добавляют 5 γ Al в форме р-ра. Приливают 0,1 н. HCl и р-р аскорбиновой к-ты, ацетатный буферный р-р и р-р стильбазо, как и при определении Al. Р-р Be добавлять не нужно. Разбавив, если необходимо, до 5 *мл* (или 6 *мл*), оставляют на 10 мин. и сравнивают с серией стандартных р-ров, приготовленных аналогично и содержащих 5 γ Al и 1—10 γ F. В. С.

25938. Электрометрическое определение алюминия. Хейя (Alumínium elektrometrikus meghatározása. Héjja András), Vegyipari kut. int. közl., 1953, **1**, 8—12 (венг.; рез. русс., нем.)

Описан электрометрич. метод определения Al или Al_2O_3 в р-рах, содержащих Al, в частности, в р-рах алюминатов. При потенциометрич. титровании употребляли Sb-электроды; замеры вели при помощи микроамперметра, мостиком служил насыщ. р-р KCl. Подкисленный р-р титровали 1 н. NaOH. 1 *мл* 1 н. NaOH эквивалентен 9,2 *мг* Al или 17,4 *мг* Al_2O_3. Результаты описанного и весового методов практически совпадают. Погрешность около ± 1%. Т. Л.

25939. Иодометрическое определение элементарного красного фосфора. Дешмукх, Венугспалан (Iodimetric determination of elementary red phosphorus. Deshmukh G. S., Venugopalan M.), J. Indian Chem. Soc., 1955, **32**, № 5, 305—312 (англ.)

К навеске красного P в сухой колбе прибавляют определенный объем р-ра J_2 в р-ре KJ (12,7 *г* J_2 растворяют в р-ре 15—20 *г* KJ и разбавляют до 1 *л*) и 2—3 *г* порошкообразного $NaHCO_3$. При периодич. перемешивании смесь оставляют на 24—30 час. (р-ция идет по схеме: $2P + 4J_2 + 7H_2O \rightarrow H_3PO_4 + H_3PO_3 + 8HJ$). После растворения P остаток J_2 оттитровывают р-ром $Na_2S_2O_3$ по крахмалу, или 0,1 н. р-ром As_2O_3 в р-ре NaOH в присутствии боратного или бикарбонатного буфера. При применении в качестве окислителя р-ра J_2 в CCl_4 необходимо добавление $NaHCO_3$. Образующийся PJ_3 гидролизуется водой; оставшийся J_2 оттитровывают $Na_2S_2O_3$. При т-ре 60—65° р-ция идет быстрее. Метод применим для определения 0,005—0,05 *г* красного P, он требует значительной затраты времени, но прост и достаточно точен для серийных анализов. В. К.

25940. Применение морина в микроанализе. I. Открытие четырехвалентного титана при помощи морина. Алмашши (Use of morin in microanalysis. I. Detection of titanium (IV) with morin. Almássy Gy.), Acta chim. Acad. sci. hung., 1955, **6**, № 3-4, 335—338 (англ.; рез. русс., нем.)

См. РЖХим, 1955, 2257.

25941. Взвешивание четыреххлористого титана для количественного химического анализа. Дзиковский, Новак (Weighing titanium (IV) chloride for quantitative chemical analysis. Dzikowski I. J., Novak R. G.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 7, 1194 (англ.)

Все операции по переносу $TiCl_4$ (I) производят в сосуде, изолированном от атмосферной влаги и заполненном инертным газом, давление которого превосходит атмосферное. 0,5 *мл* анализируемого I вводят с помощью шприца (Ш) в флакон для сыворотки (Ф) емк. 60 *мл*, предварительно промытый, высушенный, охлажденный в эксикаторе и взвешенный. Капли пролитого р-ра обтирают ватой, смоченной *н*-гептаном (II), высушивают Ф с I в эксикаторе и через 20 мин. взвешивают. В Ф добавляют с помощью Ш 8—9 *мл* II, перемешивают жидкости и добавляют из Ш 9—10 *мл* 20%-ного р-ра H_2SO_4. Содержимое Ф взбалтывают, охлаждают в водяной бане 1—2 мин. Ф выдерживают в бане еще ~1 час, до полного растворения I в к-те. Чтобы уравнять давление в Ф с атмосферным, через более тонкую часть пробки вводят иглу Ш, а затем удаляют пробку и переносят жидкость в конич. колбу, добавляют 50 *мл* конц. HCl, кипятят ее 5—10 мин. до удаления II и приступают к анализу. Н. П.

25942. Применение некоторых новых агентов образования внутрикомплексных соединений для колориметрического определения железа. II. *п*-Аминосалициловая кислота (натриевая соль). Мукхерджи (Use of some new chelating agents for the colorimetric determination of iron. II. *p*-Aminosalicylic acid (sodium salt). Mukherjee Ajit Kumar), Analyt. chim. acta, 1955, **13**, № 3, 273—276 (англ.; рез. нем., франц.)

п-Аминосалициловая к-та (Na-соль) образует с Fe^{3+} внутрикомплексное соединение интенсивной красно-фиолетовой окраски с максимумами поглощения при 480—500 *мμ* (pH 1,4—3,05) и 450—470 *мμ* (pH 3,36—5,05). Окраска подчиняется закону Бера при содержании 0,05—15 γ/*мл* Fe^{3+}, устойчива во времени; измерения следует производить при т-ре не ниже 30°. Реактив хорошо растворим в воде; для определения Fe^{3+} используют 1%-ный р-р чистой перекристаллизованной $C_7H_6NO_3Na \cdot 2H_2O$ (pH р-ра реактива ~7,08). 50—250-кратный избыток реактива не мешает. Для определения ~7,6 *мг* Fe в конечном объеме 25 *мл* прибавляют 5 *мл* 1%-ного р-ра реактива (pH 3,85—4,05). Мешает UO_2^{2+} (~2γ), BO_3^{3-}, F^-, PO_4^{3-}, CrO_4^{2-}, MoO_4^{2-}; мешают при содержании более (γ): Al^{3+} 500; Ca^{2+} 400; Co^{2+} 30; Cr^{3+} 80; Cu^{2+} 20; Mg^{2+} 500; Mn^{2+} 400; Ni^{2+} 20; Zn^{2+} 500; $HAsO_4^{2-}$ 150; $C_2O_4^{2-}$ 120; CH_3COO^- 100; NO_3^- 300; SO_4^{2-} 300. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 16381. А. З.

52943. Колориметрическое определение кобальта при помощи раствора сахара. Павлинова А. В., Павлинова Г. М., Балухтина З. Я. (Колориметричне визначення кобальту за допомогою цукру. Павлінова А. В., Павлінова Г. М., Балухтіна З. Я.), Наук. зап. Чернівецьк. ун-ту, 1955, **11**, 125—130 (укр.; рез. русс.)

Метод основан на появлении интенсивного фиолетового окрашивания при взаимодействии Co и сахара в сильнощел. р-ре. Открываемый минимум 0,07 *мг/мл* Co. Железо можно не отделять, если его кол-во не превышает 25% от кол-ва Co. В этом случае в стандартный р-р добавляют р-р соли Fe до одинакового оттенка. Двукратные кол-ва никеля не мешают открытию Co. В. С.

25944. Фотометрическое определение никеля. Версаги (Photometric nickel determination. Versagi Frank J.), Foundry, 1955, **83**, № 7, 158, 160, 162, 165 (англ.)

При проверке фотометрич. метода определения Ni в форме диметилглиоксимата в сплавах на Cu-основе, (A. S. T. M., «Methods for Chemical Analysis of Metals», 1950, 292) установлено, что точность метода может быть повышена при соблюдении следующих условий. 1. Кол-во диметилглиоксима (3±0,5 *мл* 1%-ного спирт. р-ра) следует тщательно контролировать, пользуясь бюреткой. 2. Т-ра в лаборатории должна быть постоянной и показатель поглощения следует проверять при изменении т-ры на ≥ 2,78°. 3. Точность метода увеличивается, а погрешности сводятся к минимуму, если конц-ию Ni регулируют таким образом, чтобы пропускание соответствовало 50—70% (оптич. плотность ~ 0,15—0,30). 4. Р-р Br_2 в воде, особенно при определении высоких конц-ий Ni, должен быть насыщ. 5. Кол-ва добавляемых лимонной к-ты и NH_4OH мало влияют на погрешность метода. 6. Калибровочную кривую следует строить по одному, а не по нескольким сплавам. В. К.

25945. Определение следов меди в водах. Коваржик, Винш (Die Bestimmung von Kupferspuren in Wässern. Kovařik Miloš, Vinš Vladislav), Z. analyt. Chem., 1955, **147**, № 6, 401—403 (нем.)

К 500 *мл* анализируемой воды добавляют 10 *мл* 10%-ного р-ра сегнетовой соли, 10 *мл* 2 н. NH_4Cl и NH_4OH до слабощел. р-ции; экстрагируют Cu 10 *мл* р-ра диэтилдитиокарбамата Pb (I) в $CHCl_3$ (0,1 *г* $(CH_3COO)_2Pb$ растворяют в воде, добавляют 5 *мл* 10%-ного р-ра сегнетовой соли, 2 н. KOH до щел. р-ции, 5 *мл* 1 н. KCN и р-р 0,12 *г* диэтилдитиокарбамата Na в воде; белый осадок I встряхивают с 250 *мл* $CHCl_3$, промывают органич. слой водой, фильтруют и разбавляют $CHCl_3$ (до 1 *л*) и фотометрируют экстракт ($\lambda_{макс}$ 430 *мμ*) при 500 *мμ*, 1-см кювете. Закон Бера выполняется при 1,22—36,6γ/*мл* Cu в экстракте. Кроме Cu, р-р I экстрагирует Ag и Hg, однако присутствие их в водах маловероятно. Окраска р-ра диэтилдитиокарбамата Cu в $CHCl_3$ меняется в зависимости от конц-ии Cu от желтой до коричневой и устойчива в течение ≤ 3 час. Описанный метод дает удовлетворительные результаты при 0,02 γ/*мл* Cu в воде. Б. З.

25946. Определение примесей в металлическом вольфраме. I. Определение меди. Кроли (Determination of impurities in tungsten metal. I. Determination of copper. Crawley R. H. A.), Analyt. chim. acta, 1955, **13**, № 4, 373—375 (англ.; рез. нем., франц.)

Растворяют 1 *г* вольфрама, содержащего 0—0,01% Cu (при содержании > 0,01% Cu берут ме́ньшую навеску), в смеси 2 *мл* HNO_3 + 2 *мл* HF в Pt-чашке; споласкивают крышку водой, приливают 2 *мл* H_3PO_4 и выпаривают до сиропообразной консистенции для удаления HNO_3 и HF. Охлаждают остаток, приливают 25 *мл* 4%-ного р-ра лимоннокислого натрия, перемешивают до растворения, охлаждают и добавляют 1 *г* $NH_2OH \cdot HCl$ и 20 *мл* 20%-ного р-ра CH_3COONa. Р-р переносят в делительную воронку, приливают 10 *мл* 0,1%-ного спирт. р-ра 2,9-диметил-1,10-фенантролина (неокупроин), через 10 мин. приливают 10 *мл* $CHCl_3$ и встряхивают 1 мин.; сливают органич. слой, повторяют экстракцию 5 *мл* $CHCl_3$, объединенные экстракты разбавляют до 50 *мл* C_2H_5OH (р-р должен быть прозрачным) и измеряют оптич. плотность в 4-*см* кювете с фиолетовым фильтром Илфорд 601. Для построения калибровочной кривой берут 0, 1, 2,... 10 *мл* стандартного р-ра Cu (растворяют 0,1 *г* электролитич. Cu в 2 *мл* HNO_3 и 5 *мл* воды, выпаривают досуха, растворяют остаток в 1 *мл* HCl, разбавляют до 100 *мл*; 5 *мл* полученного р-ра разбавляют до 500 *мл*), к каждой порции при-

ливают 2 *мл* HCl, р-р лимоннокислого натрия, $NH_2OH \cdot HCl$ и далее поступают, как указано выше. Описанный метод дает результаты, практически совпадающие с данными полярографич. метода. А. З.

25947. Определение примесей в металлическом вольфраме. II. Определение железа. **Кроли, Аспинал** (Determination of impurities in tungsten metal. II. Determination of iron. Crawley R. H. A., Aspinal M. L.), Analyt. chim. acta, 1955, **13**, № 4, 376—378 (англ.; рез. нем., франц.)

Растворяют 1 *г* вольфрама, содержащего 0—0,012% Fe (при бóльшем содержании Fe берут мéньшую навеску), в смеси 2 *мл* HF и 1 *мл* HNO_3 в Pt-чашке; после растворения смывают крышку водой, приливают 20 *мл* 10%-ного р-ра лимонной к-ты (для очистки последней от следов Fe к 500 *мл* р-ра приливают 5 *мл* 2%-ного р-ра купферона, через 15 мин. экстрагируют 3 порциями $CHCl_3$ по 20 *мл*) и выпаривают р-р досуха на водяной бане. Добавляют 10 *мл* 10%-ного р-ра NaOH (для удаления Fe последний нагревают до кипения, приливают 1 *мл* 2%-ного р-ра $MgCl_2$, через 10 мин. отфильтровывают осадок, р-р хранят в полиэтиленовом сосуде), р-р нагревают до растворения WO_3 (р-р должен быть щел.) и приливают 20 *мл* очищ. 10%-ного р-ра лимонной к-ты (pH р-ра 4—7). Р-р переносят в делительную воронку, приливают 20 *мл* свежеприготовленного 10%-ного р-ра дитионита натрия (следы Fe удаляют добавлением к 50 *мл* р-ра 10 *мл* 0,05%-ного спирт р-ра 4,7-дифенил-1,10 фенантролина и экстракцией 2 порциями $CHCl_3$ по 10 *мл*), через 15 мин. приливают 20 *мл* 0,05%-ного спирт. р-ра 4,7-дифенил-1,10-фенантролина, экстрагируют комплекс Fe(2+) 10 *мл* $CHCl_3$, затем 5 *мл* $CHCl_3$; объединенные экстракты разбавляют до 50 *мл* C_2H_5OH и измеряют оптич. плотность с зелеными фильтрами Илфорд 604 и 1-*см* кюветой (при 0—0,003% Fe пользуются 4-*см* кюветой). Для построения калибровочной кривой к 0, 1, 2,... 12 *мл* р-ра Fe (1 *мг/мл*) приливают по 6 *мл* 10%-ного р-ра лимонной к-ты, по 2 *мл* 10%-ного р-ра NaOH (pH 4—7), переносят р-р в делительную воронку, приливают 20 *мл* очищ. 10%-ного р-ра дитионита натрия и далее ведут анализ как указано выше. Результаты описанного и полярографич. методов определения Fe практически совпадают. А. З.

25948. Количественный хроматографический анализ на бумаге. Применение к определению германия. **Берторелле, Фанфани** (Metodo cromatografico di analisi quantitativa su carta applicazioni al dosaggio del germanio. Bertorelle Eugenio, Fanfani Giorgio), Chimica e industria, 1955, **37**, № 10, 777—779 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

В предложенном ранее методе хроматографич. определения Ge (РЖХим, 1955, 34705) применен метод калибрования полосок (РЖХим, 1956, 16346). Исследуемый р-р подвергают восходящей хроматографии на полосках бумаги ватман № 3, предварительно калиброванных 0,15—1,5 γ Ge, применяя в качестве р-рителя смесь ацетон-метилэтилкетон-HCl-вода (85 : 5 : 5 : 5). Хроматограммы опрыскивают 0,05%-ным спирт. р-ром фенилфлуорона, к которому добавлена 6 н. HCl до pH 1—1,5, обрабатывают спирт. р-ром глицерина и подвергают фотометрич. измерению. Метод позволяет определять от 0,15 до 1,5 γ Ge; определение длится ~ 4 час. Б. А.

25949. Спектрофотометрическое определение мышьяка в рафинированном золоте при помощи молибдата аммония и сульфата гидразина. **Персина** (Determinacion espectrofotométrica de arsénico en oro refinado. Con molibdato de amonio y sulfato de hidracina. Perzyna J. O.), Bol. Soc. quím. Peru, 1955, **21**, № 2, 47—51 (исп.)

Для определения > 0,0001 *мг/мл* As в золоте 2—25 *г* последнего растворяют в 10—20 *мл* царской водки и выпаривают почти досуха. Остаток растворяют в воде, подкисленной несколькими каплями HCl, прибавляют 20 *мл* 10%-ного р-ра KOH и нагревают до кипения. К р-ру медленно прибавляют твердый $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ до полного осаждения Au. Фильтруют и промывают 0,5%-ным р-ром KOH. Фильтрат нейтрализуют конц. HCl и переносят в аппарат для получения AsH_3; в аппарат помещают 2 *г* металлич. Zn (свободного от As) и приливают из капельной воронки 5 *мл* конц. HCl, поддерживая т-ру на уровне 70—80°. Выделяющийся AsH_3 поглощают в центрифужной пробирке, содержащей 1 *мл* 1,5%-ного р-ра $HgCl_2$ + 0,2 *мл* 6 н. H_2SO_4 + +0,15 *мл* 1%-ного р-ра $KMnO_4$. Через 30—40 мин. р-р переносят в стакан и споласкивают пробирку 7—8 *мл* реактива (1 *г* молибдата аммония растворяют в 10 *мл* воды и прибавляют 90 *мл* 6 н. H_2SO_4; 0,15 *г* $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ растворяют в 100 *мл* воды; смешивают 10 *мл* первого р-ра, 1 *мл* второго р-ра и 100 *мл* воды). Нагревают до кипения и выдерживают в кипящей водяной бане 15 мин. Разбавляют реактивом до 25 *мл* и спектрофотометрируют в спектрофотометре Бекмана, модель DU, при 840 или 625 *мμ*. Содержание As находят по калибровочной кривой. Погрешность ± 5%. Pb и Hg замедляют отгонку AsH_3; Se, Ge, P и Si мешают определению. Б. А.

25950. 5,6-бензохинальдиновая кислота в качестве аналитического реактива. Часть V. Отделение кадмия от различных элементов. **Маджумдар, Де** (5 : 6-benzoquinaldinic acid as an analytical reagent. Part V. Separation of cadmium from differente elements. Majumdar Anil Kumar, De Anil Kumar), J. Indian Chem. Soc., 1955, **32**, № 2, 85—88 (англ.)

Для отделения Cd от Ag слабокислый р-р обрабатывают $CS(NH_2)_2$ (2 *г*), разбавляют до 200 *мл*, нагревают до кипения и осаждают Cd 1%-ным р-ром бензохинальдината натрия (РЖХим, 1954, 34657, 41677). Для отделения Cd от Hg р-р обрабатывают 2 *г* KJ; при совместном присутствии Hg и Ag добавляют сначала избыток KJ, а затем избыток $CS(NH_2)_2$. Be, Th, Zr, U, редкие земли, Fe, Al, Cr, Ti, Bi, As и Sn удерживаются в р-ре при осаждении Cd из аммиачного р-ра, содержащего 2—4 *г* тартрата; в присутствии тартрата в слабокислом р-ре удерживаются Th, U и Zr. Отделение VO_3^-, MoO_4^{2-} и WO_4^{2-} производят в аммиачном р-ре; щел.-зем. металлы не мешают определению Cd в р-рах, подкисленных CH_3COOH или минер. к-тами. В присутствии больших кол-в Ba и Sr их соосаждение предотвращают разбавлением р-ра при постоянном pH. PO_4^{3-} и AsO_4^{3-} не мешают в присутствии минер. к-т. Приведены значения pH при отделении Cd от перечисленных элементов. Сообщение IV см. РЖХим, 1955, 26433. А. З.

25951. Амперометрическое определение кадмия при помощи 2-нитро-1-оксифениларсиновой-4 кислоты. **Хубицкий, Ценцяла** (Amperometryczne oznaczanie kadmu za pomocą kwasu 2-nitro-1-hydroksybenzeno-4-arsoniowego. Hubicki Włodzimierz, Ciencała Rudolf), Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, 1953 (1955), **AA8**, 77—81 (польск.; рез. русс., англ.)

Cd титруют амперометрически р-ром 2-нитро-1-оксифениларсиновой-4 к-ты (I). 2 *мл* 0,1 н. р-ра $CdSO_4$ разбавляют 20 *мл* воды, прибавляют несколько капель лед. CH_3COOH и титруют 0,1 н. I при потенциале вращающегося Pt-микроэлектрода 1,6 *в* (насыщ. к.э.). Кривая имеет V-образную форму. Средняя погрешность — 0,92%; продолжительность определения 8 мин.

В присутствии 10-кратного кол-ва Zn следует титровать Cd при 70° в р-рах, сильно подкисленных CH_3COOH (pH 3). Н. Т.

25952. **Определение пятивалентной сурьмы после восстановления иодом и красным фосфором. Джонсон, Ньюман** (The determination of quinquevalent antimony after reduction by iodine and red phosphorus. Johnson E. A., Newman E. J.), Analyst, 1955, 80, № 953, 631—632 (англ.)

Растворяют 0,4 *г* антимоната K в смеси 15 *мл* воды и 15 *мл* конц. HCl, добавляют к горячему р-ру 2 *мл* 0,1 н. р-ра J_2 и 0,2 *г* красного P, нагревают несколько минут до обесцвечивания р-ра и фильтруют горячий р-р через асбестовый фильтр. Промывают осадок ~40 *мл* воды, добавляют к фильтрату и промывной воде 4 *г* сегнетовой соли и после ее растворения добавляют 5 н. р-р NaOH (~30 *мл*) до слабокислой р-ции. К охлажд. р-ру добавляют 3 *г* $NaHCO_3$ и титруют 0,1 н. р-ром J_2 в присутствии крахмала. Способ проверен только на антимонате K, но пригоден, вероятно, и для других соединений Sb(5+). Б. З.

25953. **Ускоренный метод определения бария. Сафиуллин Н. Ш.**, Хим. пром-сть, 1955, № 6, 364—365

Навеску анализируемого в-ва обрабатывают HCl или водой при нагревании следующим образом. 1 *г* плава сернистого бария обрабатывают 13 *мл* 1 н. HCl, разбавленными 100 *мл* воды. Для определения $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ в продукте 1 *г* пробы растворяют в 100 *мл* воды, подкисленной 2 *мл* 1 н. HCl. К навеске 10—15 *г* шлама добавляют 30 *мл* 1 н. HCl. При определении водорастворимых солей бария шлам обрабатывают горячей водой и после отделения от грязи прибавляют 2 *мл* 1 н. HCl. Для определения $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ в р-рах отвешенные в бюксе 2,5—3 *г* пробы смывают в колбу и р-р подкисляют 2 *мл* 1 н. HCl. Если в анализируемом в-ве имеются сульфиды, то после добавления HCl полученный р-р кипятят 20—30 мин. до исчезновения запаха H_2S. При отсутствии сульфидов р-р нагревают до 90°. При анализе шлама после обработки навески HCl (или водой) и кипячения до удаления H_2S р-р охлаждают, переводят в мерную колбу емк. 250 *мл*, доводят до метки водой, взбалтывают и фильтруют через складчатый фильтр. Первые порции фильтрата отбрасывают, берут для анализа 50 *мл* р-ра, переводят в колбу и нейтрализуют 1 н. NaOH, вновь подкисляют 2 *мл* 1 н. HCl и нагревают до 90°. После растворения навески к нагретому р-ру прибавляют 2 *г* $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ и при перемешивании медленно приливают из бюретки 50 *мл* 0,2 н. K_2CrO_4, охлаждают и переводят в мерную колбу емк. 250 *мл*, доводят водой до метки, взбалтывают и фильтруют через складчатый фильтр, отбрасывая первые порции фильтрата. К 25 *мл* фильтрата добавляют 2 *г* KJ и 5 *мл* 25%-ного р-ра H_2SO_4 и через 2—3 мин. титруют 0,1 н. $Na_2S_2O_3$ в присутствии крахмала. Метод разработан для текущего контроля. В. С.

25954. **Разделение редкоземельных элементов. Ледере** (Separation of rare-earth elements. Lederer M.), Nature, 1955, 176, № 4479, 462—463 (англ.)

Редкоземельные элементы (РЗЭ) разделены методом хроматографии на бумаге без применения комплексообразователей. Для подыскания пригодного подвижного р-рителя (ПР) хроматографировалась смесь La и Dy, ионные радиусы которых значительно различаются между собой. После опрыскивания хроматограммы оксихинолином, La-пятно при освещении УФ-лучами флуоресцирует зеленым светом, а Dy дает черное флуоресцирующее пятно. Применив метод нисходящей хроматографии и смесь этанол (I)-30% 2 н. HCl в качестве ПР, авторы за несколько дней хроматографирования достигли полного отделения La от Y, La от Dy и La от Yb. Более эффективным ПР оказалась смесь I с 10% 2 н. HCl. В этом случае при перемещении фронта ПР на 29 *см* найдены следующие значения R_F : La 0,11; Y 0,16; Dy 0,196; Yb 0,17. При хроматографировании смеси La + Dy в течение 1 дня пятна еще перекрываются, на 3-й день они только граничат друг с другом, а на 5-й день они отделены пространством, свободным от РЗЭ. За 3—4 дня хроматографирования достигается отделение La от Y и разделение смеси La + Eu + + Y. Значения R_F La, Eu и Y в смесях и чистых р-рах тождественны. Применив смесь I с 10% 2 н. HCl в качестве ПР, авторы выполнили очистку 1 *мкюри* Pm от радиоактивных Ce и Eu. Хроматографирование длилось 5 дней. Н. П.

25955. **Количественное разделение и определение тантала и ниобия с помощью анионообменной хроматографии. Кейбелл, Милнер** (The quantitative separation and determination of tantalum and niobium using anion exchange chromatography. Cabell M. J., Milner I.), Analyt. chim. acta, 1955, 13, № 3, 258—267 (англ.; рез. нем., франц.)

Описан простой, точный и сравнительно быстрый метод разделения и определения макроколичеств Ta и Nb в их смесях на хроматографич. колонке обычного типа, изготовленной из полиэтилена и наполненной смолой деацидит FF (I). Образец, содержащий ⩽ 100 *мг* Nb и 50—150 *мг* Ta, растворяют в 10—15 *мл* смеси, 3 *M* по HCl, 0,1 *M* по HF (II). При анализе пятиокисей их сплавляют с $KHSO_4$, плав переносят в стакан с 200 *мл* кипящей воды, кипятят 5—10 мин., охлаждают, прибавляют NH_4OH до pH 6—7, р-р кипятят еще несколько минут, охлаждают и осадок отделяют центрифугированием. Прозрачный р-р вносят в колонку I в Cl-форме (высота слоя 12 *см*), поперечное сечение трубки $x \geqslant 1{,}0$ *см*². Вымывание производят при помощи II (скорость истечения $\leqslant 8 \cdot x$ *мл/мин*). Первые $22 \cdot x$ *мл* отбрасывают, следующие $200 \cdot x$ *мл* содержат весь Nb. Заменяют приемник и начинают вымывание Ta при помощи смеси 4 *M* по NH_4Cl, 1 *M* по NH_4F (скорость истечения $2 \cdot x$ *мл/мин*). При ⩽ 50 *мг* Ta вымывание продолжают 2—2,5 часа, при 100—150 *мл* Ta — 4 часа. В вытекающих р-рах Nb и Ta осаждают сначала NH_4OH, а затем галловой к-той, осадки прокаливают при 850° и взвешивают в форме Nb_2O_5 и Ta_2O_5. Mn и Al не поглощаются I, Zr поглощается в незначительной степени. Fe, Ti, W и Sn мешают определению (в Nb-фракции обнаружено 1—2% Fe, 97—98% Ti и 100% W; Sn переходит в Ta-фракцию). Nb и W разделяют на колонке I 1,27 *см*² × 22 *см*, используя для вымывания смесь 9 *M* по HCl, 0,1 *M* по HF (скорость истечения 8 *мл/мин*). Описанный метод позволяет получить сравнительно большие кол-ва спектрографически чистых Nb_2O_5 и Ta_2O_5. С. М.

25956. **Критическое изучение весового метода определения вольфрама при помощи бензидина. Сато** (Estudio critico de la determinacion gravimetrica del wolframio por medio de la bencidina. Zato J.), An. Real Soc. española fis. y quim., 1954, B50, № 12, 977—980 (исп.)

Исследована пригодность классич. метода Кнорре (Welcher F., Organic analytical reagents. New York, 1948, v. 2, p. 312) определения W при помощи бензидина применительно к анализу вольфрамовых минералов и изучено влияние различных примесей на результаты анализа. Установлено, что содержание в минералах ⩽ 60% (из расчета на WO_3) сульфатов щел. металлов и K_2SiO_3 не влияет на результаты, если осаждение ведут при нагревании; при осаждении на холоду результаты завышены. При анализе р-ров ортовольфраматов, содержащих > 2% NaCl и KCl, результаты занижены; при 20%-ной конц-ии NaCl погрешность 4%. Сделан вывод, что при щел. разложении вольфрамовых

минералов и нейтр-ции экстракта HCl метод Кнорре непригоден для определения W в минералах. Э. Г.

25957. Колориметрический метод определения вольфрама метилфиолетовым. Немировская А. Ф., Петрашень В. И., Науч. тр. Новочеркас. политехнич. ин-та, 1955, **26**, 237—245

Колориметрирование производят путем визуального сравнения со шкалой из двух пробирок или методом со спец. шкалой эталонов. Анализируемый р-р стали в пробирке нейтрализуют по фенолфталеину HCl, прибавляют воду, учитывая число капель к-ты, израсходованной на нейтр-цию р-ра. В каждую пробирку приливают по 0,5 *мл* 0,5 н. HCl; через 10 мин. после подкисления прибавляют 1,2 *мл* 0,01%-ного р-ра метилового фиолетового, взбалтывают и колориметрируют, пользуясь шкалой эталонов. Спец. шкалу готовят из водн. р-ров 0,005% метилового фиолетового и 0,0025% малахитового зеленого таким образом, чтобы конц-ия одного красителя (в 5 *мл* р-ра) менялась соответственно геометрич. прогрессии со знаменателем 1,2, а объем другого красителя дополнял до постоянного объема 5 *мл* и прибавляют воду до нужной интенсивности окраски. Шкала устойчива в течение двух недель при 15—20°. С помощью шкалы возможно визуальное массовое определение 1—36γ/*мл* W в течение 20—25 мин. Установлено, что из сопутствующих элементов определению W в наибольшей степени мешают Mo(6+), P(5+), V(5+) и SO_3^{2-}; при 17 γ/*мл* V (5+) и P(5+) чувствительность определения W понижается до 4 γ/*мл*; при > 3γ/*мл* P, > 12 γ/*мл* Mo и > 23 γ/*мл* Si определение W дает неверные результаты. При определении W в стали растворение ведут по методу А. А. Дымова (Технический анализ руд и металлов. Металлургиздат, 1949, 305—308). Максим. погрешность определения ~ 9%, средняя погрешность ~ 5,5%. Метод применим в промышленных объектах и в аналитич. химии. А. С.

25958. Определение содержания золота в цианистых растворах осаждением сернистым натрием и меркаптобензтиазолом. Карасев К. А., Каковский И. А., Головин А. А. В сб.: Соврем. методы анализа в металлургии. М., Металлургиздат, 1955, 214—216

К цианидному р-ру (500 *мл*) добавляют 1 *г* $Na_2S\cdot9H_2O$ или Na-соли меркаптобензотиазола, необходимое кол-во Ag в виде $AgNO_3$ (не меньше 10 *мг*) и H_2SO_4 до конц-ии 1—2% (тяга). Р-р нагревают до кипения, затем постепенно охлаждают и к холодному р-ру при перемешивании добавляют 0,2—0,3 *г* водн. р-ра Na-соли меркаптобензотиазола (для улучшения фильтруемости осадка). Осадок отфильтровывают и, не промывая, высушивают на глазурованном шербере, шербуют с 30 *г* пробирного Pb, купелируют, разваривают королек, корточку прокаливают и взвешивают. Метод обеспечивает получение более точных и устойчивых результатов по сравнению с методом осаждения Zn-пылью при анализе сильно загрязненных и очень бедных цианистых р-ров (0,04—2,1 *мг* Au в 500 *мл*). В. С.

25959. Фенилоксикислоты как реагенты в неорганическом анализе. Часть III. Оксикоричная кислота как специфический реактив на ионы одновалентной ртути. Ваксмундзкий, Шуцкий (Fenylo-hydroksy kwasy jako odczynniki w analizie nieorganicznej Część III. Kwas hydroksycynamonowy jako specyficzny odczynnik na jony rtęciawe. **Waksmundzki Andrzej, Szucki Bogdan**), Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, 1953 (1955), **AA8**, 17—34 (польск.; рез. русс., англ.)

β-Окси-β-фенилпропионовая к-та (I) является специфич. реактивом на ионы Hg^+. Водный р-р I не дает осадков с ионами Hg^{2+}, Pb^{2+}, Bi^{3+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Sb^{3+}, Sn^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mn^{2+}, Al^{3+}, Zn^{2+}, Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Tl^+, UO_2^{2+}, K^+, Na^+ и NH_4^+, а с ионами Ag^+ образует только муть. Аммонийная соль I образует осадки только с Ag^+ и Hg^+. Для колич. осаждения Hg^+ применяют р-р I в 50%-ном спирте (фильтрат не дает осадка с Cl^-). Чувствительность определения 14 γ/*мл*, предельное разбавление 1 : 7·10⁻⁵. Для выяснения механизма р-ции проведены весовые и кондуктометрич. определения, а также элементарный анализ осадка. Из данных титрования 0,05 н. $Hg_2(NO_3)_2$ (II) при помощи 0,05 н. р-ра I в 50%-ном спирте излом находится при соотношении Hg : I = 1 : 0,496. Ионы Hg^{2+} (погрешность метода до 2%), а также Pb^{2+} не мешают. В осадках, полученных действием избытка I на 20 *мл* 0,05 н. II, отфильтрованных после 12 час. и высушенных при 105°, найдено соотношение Hg : I = 1 : 0,662. Определение азота (1,9% N) указывает на состав $HgC_9H_9O_3\cdot HgNO_3$. Часть II см. РЖХим, 1955, 11810. Н. Т.

25960. Колориметрический метод определения ртути метилфиолетовым. Ананьевская М. П., Петрашень В. И., Науч. тр. Новочеркас. политехн. ин-та, 1955, **26**, 246—251

Колориметрирование производят двумя методами: визуальным сравнением со шкалой из двух пробирок и сравнением со спец. шкалой эталонов. 1) В две пробирки вносят 0,15 *мл* и 3 *мл* стандартного р-ра $HgCl_2$ (при употреблении в качестве комплексообразователя KJ) и добавляют по 0,5 *мл* 0,5 н. HCl. В третьей пробирке кислотность определенного объема испытуемого р-ра приводят к требуемому уровню (pH ~1,4) путем добавления к-ты или щелочи в присутствии метилового фиолетового (I), как индикатора, до зелено-голубой окраски. Объем прибавленной к-ты или щелочи замеряют и прибавляют к новой порции испытуемого р-ра, взятой в том же объеме. Затем во все пробирки прибавляют по 1,3 *мл* 0,01%-ного р-ра I, по 5 *мл* 2,5%-ного р-ра KJ и разбавляют до 5 *мл*; встряхивают и сравнивают окраску р-ров. 2) Спец. шкалу эталонов готовят смешением нейтр. водн. р-ров 0,005% I и 0,00125% малахитового зеленого в определенных соотношениях. Объем I возрастает в геометрич. прогрессии, объем малахитового зеленого дополняет общий объем в каждой пробирке до 5 *мл*. По стандартному р-ру $HgCl_2$ определяют, какому кол-ву Hg соответствует окраска каждой пробирки. Шкала устойчива в течение двух недель при 15—20°. При колориметрировании по шкале кислотность испытуемого р-ра приводят к требуемому уровню, добавляют реактивы, как указано выше, и сравнивают окраску испытуемого р-ра с окраской эталонов. Для определения Hg в руде навеску ~0,2 *г* растворяют в HNO_3 и HCl по прописи Назаренко и Полуэктова (Полумикрохимич. анализ, 1950, 115—119). При определении Hg с KJ: конц-ия к-ты 0,05—0,1 н., конц-ия I 0,001%—0,003%, конц-ия KJ 0,25%. Описанным методом определяют 0,03—6 γ/*мл* Hg. При применении в качестве комплексообразователя KBr оптимальные условия следующие: конц-ия к-ты 0,01—0,1 н., конц-ия I 0,001%—0,003%; конц-ия KBr 0,5%. Описанным методом определяют 1,5—36 γ/*мл* Hg. В присутствии KBr определение Hg возможно в присутствии Fe^{3+}, Cd^{2+}, Cu^{2+}; Fe^{3+} восстанавливают до Fe^{2+}. K^+, Na^+, Ca^{2+}, Al^{3+}, SiO_3^{2-}, P(5+) и As(5+) не мешают. Средняя погрешность 5%, максим. погрешность 6,4%. Метод применим для определения малых кол-в Hg в рудах, сточных водах, воздухе. А. С.

25961. Объемное определение ртути и применение ее солей в качестве первичных стандартов при ацидиметрии. Палит, Сомаяджулу (Volumetric determination of mercury and the use of mercury salts

as primary acidimetric standards. Palit Santi R., Somayajulu G. R.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 8, 1331—1333 (англ.)

Hg быстро и точно определяют ацидиметрич. титрованием щелочи, выделяющейся при добавлении к р-ру, содержащему амидные комплексы HgO, избытки KJ или $Na_2S_2O_3$. В качестве комплексообразователей используют ацетамид (I) (0,5 моля на 1 моль HgO) или мочевину (II) (в 20-кратном избытке). К ~ 20 *мл* р-ра соли Hg (2+) (ацетат, нитрат, перхлорат), содержащему 1 ммоль Hg, добавляют 4—5 *г* II или 70 *мг* I (5 *мл* 1,4%-ного р-ра), подщелачивают разб. р-ром NaOH и титруют по фенолфталеину (III) 0,1 н. HNO_3 или $HClO_4$. Затем добавляют ~ 12 *мл* нейтр. ~ 0,5 н. р-ра KJ или $Na_2S_2O_3$ и титруют 0,1 н. стандартным р-ром к-ты. При анализе $HgSO_4$ последний (1—2 ммоля) переводят в р-р при помощи 0,1 н. NaOH (небольшой избыток) и 20 *мл* 25%-ного р-ра II при нагревании. Максим. погрешность —0,2%. Определению мешают следующие анионы: фосфат, тиосульфат, роданид, цианид, галогениды. Фосфат осаждают $Ba(OH)_2$ (вместо NaOH) при первой нейтр-ции. Влияние Cl^- предотвращается применением спирт. р-ра NaOH, что позволяет анализировать р-р $HgCl_2$ с максим. погрешностью 0,25%. 0,2 *г* соли Hg (2+) растворяют в 20 *мл* 75%-ного C_2H_5OH или CH_3OH. Для подщелачивания употребляют спирт. р-р NaOH. Применение смешанного (3 ч. III и 1 ч. 1-нафтолфталеина) индикатора позволяет анализировать $HgCl_2$ обычным (без спирта) способом. Так как ионы Hg^+ в щел. р-ре (в присутствии амидов) одновременно окисляются до Hg^{2+} и восстанавливаются до Hg, то описанным методом можно анализировать соли Hg (1+). Для этого выпадающий осадок металич. Hg растворяют, а остающуюся в р-ре Hg^{2+} определяют непосредственно. Благодаря высокой точности метода, устойчивые и отвечающие стехиометрич. составу чистые соли (Hg_2SO_4, $HgSO_4$, $HgCl_2$) могут быть использованы в качестве первичных стандартов для установки титра щелочей (непосредственным титрованием в присутствии I или II) и к-т (в соответствии с описанным методом). Для лабор. целей в качестве щел. р-ра удобен стандартный р-р ацетата Hg, не требующий соблюдения предосторожности при хранении. Титр его устанавливают по к-те или бифталату.

Л. Х.

25962. Определение органических соединений металлов методом экстракции. VII. Экстракция и колориметрическое определение ртути и висмута при помощи антипирина. Судо (抽出法による金屬有機化合物の定量法の研究.第 7 報.アンチピリンを用いての水銀及び蒼鉛の定量.須藤惠美子), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1953, **74**, № 11, 918—920 (япон.)

Hg и Bi образуют с антипирином в присутствии NH_4SCN, соответственно, белое и желтое соединения, растворимые в органич. р-рителях, напр. в смеси амиловый спирт-этилацетат с соотношением 3 : 1 в случае Hg и 1 : 4 в случае Bi. Оптимальные значения pH при экстрагировании 1,8—2,3. Светопоглощения экстрактов измеряют для обоих элементов при 325 *mμ*. Cu, Co, Sn, Fe, Ni и Pb мешают. Сообщение VI см. РЖХим, 1955, 16519.

И. Л.

25963. Дифеновая кислота как аналитический реагент. Часть II. Отделение тория от циркония, титана и железа и их совместное определение. Банерджи (Diphenic acid as an analytical reagent. Part II: Separation of thorium from zirconium, titanium and iron and their co-determinations. Banerjee Gurupada), Z. analyt. Chem., 1955, **147**, № 6, 409—415 (англ.)

Определение Th, Zr, Fe и Ti при совместном присутствии при помощи дифеновой к-ты (I) основано на различии в значениях pH, требующихся для осаждения Th, Zr и Fe^{3+} и маскировании Fe^{2+} аскорбиновой к-той (II). Р-р, содержащий Th и Zr, нейтрализуют по конго красному разб. NH_4OH, доводят pH р-ра до 1,8 при помощи 3,5 *M* HNO_3 или CH_3COOH, добавляют 0,1 *г* CH_3COONH_4, разбавляют р-р до 50 *мл* и осаждают Zr 0,1 *M* р-ром I; осадок промывают 0,01 *M* р-ром I, горячей водой и спиртом, сушат при 110° и прокаливают до ZrO_2 (состав осадка $ZrO(C_{14}H_8O_4) \cdot 3H_2O$, но вес его при сушке непостоянен). В слегка подкисленный фильтрат добавляют 0,5—1 *г* II для связывания Fe^{2+}, разбавляют до 75 *мл*, осаждают Th, как описано в части I, и определяют его в виде $Th(C_{14}H_8O_4)_2$. Фильтрат упаривают, осаждают Fe^{3+} 1%-ным р-ром NH_4-соли I (к 2 *г* I добавляют 50 *мл* горячей воды и растворяют смесь при 40° 6 н. NH_4OH; р-р обесцвечивают кипячением с 0,2 *г* норита, быстро фильтруют через нагретую воронку в горячую колбу и охлаждают; кристаллы NH_4-соли I отфильтровывают от маточного р-ра, промывают ледяной водой, сушат на воздухе и приготовляют 1%-ный р-р соли). В присутствии больших кол-в Fe осаждение повторяют. Промытый осадок сушат и прокаливают до Fe_2O_3. В фильтрате определяют Ti весовым методом, осаждая его NH_4OH. При совместном присутствии Th, Fe и Ti торий можно отделять 2-кратным осаждением р-ром I из нейтр. по конго красному р-ра. Часть I см. РЖХим, 1956, 22712.

Б. З.

25964. Изучение анализа металлического никеля. I. Определение свинца. II. Определение меди. Ёкосука (金屬ニツケル分析法の研究. 第 1 報. 鉛の定量. 第 2 報. 銅の定量法. 横須賀繁), 分析化學, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1955, **4**, № 2, 99—105 (япон.; рез. англ.)

Исследованы полярографич. и колориметрич. (с дитизоном) методы определения Pb и Cu в металлич. никеле. Прямым полярографич. методом на фоне 1 *M* CH_3COONH_4 определяют $\geqslant 0{,}005\%$ Pb. Меньшее кол-во Pb определяют после обогащения при помощи H_2S. Описан быстрый колориметрич. метод определения $\geqslant 0{,}0002\%$ Pb с прямой экстракцией 1 *г* пробы. Продолжительность анализа металла 1 час, р-ра — 20 мин.; погрешность определения при 30—50 γ Pb составляет ±3,3%. Прямое полярографич. определение $\leqslant 0{,}005\%$ Cu продолжается 3 часа; определение $< 0{,}001\%$ Cu с обогащением при помощи H_2S 6—7 час. Колориметрич. методом с дитизоном $\leqslant 0{,}0002\%$ Cu в металле определяют за 100 мин., в р-ре — за 30 мин.

Ф. Л.

25965. Спектральное определение тория. Линдстром (A spectrographic method for thorium. Lindstrom Frederick J.), U. S. Atomic Energy Comm. Rpts., 1953, AECU — 2851, 8 pp. (англ.)

Ввиду низкой чувствительности спектральных линий Th определение малых конц-ий возможно только с предварительным обогащением пробы. Р-р вводят в разряд вращающимся электродом из Ag при 7 об/мин. Аналитич. пара линий: Th 2837,3 — Cr 2835,6 А. Эталоны готовят из смесей при следующих соотношениях: 5 *мл* $CrCl_3$ (0,1 *мг/мл*) + 0,4; 0,6; 1; 2; 4; 6 и 10 *мл* $ThCl_4$ (1 *мг/мл*) + 25 *мл* HCl (1 : 10). Смеси разбавляют до 100 *мл*. Избыток к-ты добавляют для стабилизации возбуждения Cr. Применяется 1,5-*м* диффракционный спектрограф фирмы ARL. Ширина щели спектрографа 60 μ. Спектры возбуждают конденсированной искрой (индуктивность 1440 *μгн*, емкость 0,014 *μф*, напряжение 25 000 *в*). Предварительное обыскривание 10 сек., экспозиция 50 сек. Чувствительность обнаружения Th 4 γ на 1 *мл*, при уменьшенной апертуре (для снижения фона) 10 γ на 1 *мл*. Построена калибровочная кривая в координатах $\lg I_{ан}/I_{ср} - \lg C$ для интервала конц-ий 4—100 γ/*мл*, фон не учитывается. Весьма малый наклон графика увеличивается при больших конц-иях

Б. Л.

25966. Определение тория при помощи β-оксиамино-β-фенилпропионовой кислоты. Банерджи (Determination of thorium with β-hydroxyamino-β-phenyl propionic acid. Banerjee Gurupada), Z. analyt. Chem., 1955, **147**, № 5, 348—354 (англ.)

β-Оксиамино-β-фенилпропионовая к-та (I) и ее Na-соль (II) применимы в качестве осадителя для весового определения Th. При употреблении I полнота осаждения достигается при pH 4,8, при употреблении II — при pH 3,6. К р-ру Th $(NO_3)_4$, содержащему 0,0006—0,0864 *г* ThO_2, нейтрализованному по конго красному, прибавляют горячий 1%-ный р-р реактива и 2 *мл* 4%-ного р-ра CH_3COONH_4. Через 2 мин. осадок отфильтровывают (из горячего р-ра) через фильтр ватман № 42 и промывают сначала 0,1%-ным р-ром реактива, а затем 4—5 порциями горячей воды. Фильтр вместе с осадком сушат и прокаливают в Pt-тигле до постоянного веса. В присутствии Co, Ni и Mn, а также при соотношении между ThO_2 и окисями La и Ce 1 : 50 и между ThO_2 и U_3O_8 1 : 100 требуется переосаждение. Hg^+, Fe^{3+} и Zr^{4+} мешают. Прибавление CH_3COONH_4 необходимо только при употреблении I в качестве реактива. В. К.

25967. Определение тория при помощи органических реактивов. Часть VI. Применение некоторых иодбензойных кислот. Датта, Банерджи (Estimation of thorium by organic reagents. Part VI. Use of some iodobenzoic acids. Datta Sachindra Kumar, Banerjee Gurupada), J. Indian Chem. Soc., 1955, **32**, № 3, 167—172 (англ.)

Описан весовой метод определения Th при помощи *м*-иод- (I),2,3,5-трииод-(II) и 2-окси-3,5-дииодбензойной (III) к-т и их Na-солей. К р-ру $Th(NO_3)_4$, нейтрализованному по конго красному, прибавляют горячий 1%-ный р-р реактива и 10 *мл* 5%-ного р-ра CH_3COONH_4. Через 7 мин. осадок (слаборозовый при употреблении I, слабожелтый при III и красный при II) отфильтровывают через фильтр ватман № 42, промывают 1%-ным р-ром NH_4Cl, подсушивают на воздухе и прокаливают до ThO_2. Для осаждения можно употреблять 2%-ный спирт. (1 : 1) р-р II и 1%-ный р-р NH_4-соли I. Сама I дает гелеобразный труднофильтруемый осадок. Na-соль I осаждает Th в более широких пределах pH (2,8 и выше), чем Na-соли III или II (соответственно 3,2 и 3,0). При переосаждении возможно выделение Th из монацитного песка, отделение Th от Ce и La. Мешают определению Hg, Fe^{3+} и Zr. Сообщение V См. РЖХим, 1955, 55350. В. К.

25968. Выделение и определение урана. Цубаки (ウランの分離と定量. 椿勇), 分析化学, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1955, **4**, № 2, 77—79 (япон.; рез. англ.)

U(6+) отделяют от U(4+) осаждением последнего при помощи $(NH_4)_2CO_3$. Для отделения U от Fe употребляют купферон или $(NH_4)_2CO_3$, но этот способ неприменим при большом содержании Fe и малом содержании U. После восстановления Fe(3+) до Fe(2+) и U(6+) до U(4+) последний можно осадить при помощи $(NH_4)_2CO_3$ и отделить от Fe. В случае осаждения U при помощи NH_4OH осадок образуется лишь в присутствии больших кол-в NH_4Cl. В отсутствие NH_4Cl осадок образуется, если U (6+) предварительно восстановить до U(4+). U(4+) окисляется на воздухе при нагревании, поэтому титрование его р-ром $KMnO_4$ ведут при $< 25°$. При растворении U_3O_8 (или $2UO_3 \cdot UO_2$) в р-ре NH_4VO_3 в H_2SO_4 на воздухе V(5+) восстанавливается при помощи U(4+) до V(4+), устойчивого на воздухе и титруемого $KMnO_4$, благодаря чему возможно объемное определение U_3O_8. Ф. Л.

25969. Количественное определение фтора с помощью радиофосфора. Пример применения радиоактивных индикаторов в хроматографии на бумаге. Пейшоту-Кабрал, Гётте (Quantitativer Fluornachweis mit Hilfe von Radio-Phosphor. Ein Beispiel für die Verwendung radioaktiver Indikatoren in der Papierchromatographie. Peixoto Cabral J. M., Götte Hans), Z. Naturforsch., 1955, **10b**, № 8, 440—442 (нем.)

Метод основан на вытеснении $H_3P^{32}O_4$ ионами F^- в кислом р-ре из осадка фосфата циркония, меченного P^{32}. На полоску фильтровальной бумаги наносят 2 *μл* 3,5%-ного р-ра $ZrOCl_2$, затем 4 *μл* 4%-ного р-ра $H_3P^{32}O_4$ (уд. активность $\sim 2 \cdot 10^6$ имп/мин на 1 *мг* P). После высушивания хроматографируют восходящим способом, употребляя в качестве проявителя смесь H_2O-*изо*-C_3H_7OH (30 : 70), к которой добавляют 5 *г* CCl_3COOH. За 14 час. избыток $H_3P^{32}O_4$ удаляется от осадка фосфата циркония на 17 *см*. После высушивания на бумажную полоску наносят 2 *μл* анализируемого р-ра, высушивают и проявляют тем же р-рителем (в течение 2 час.). F^- вытесняет эквивалентное кол-во $H_3P^{32}O_4$, которая удаляется на половину расстояния до пятна избыточной $H_3P^{32}O_4$. Расположение пятна устанавливают с помощью счетчика или авторадиографически. Участок пятна вырезают и $H_3P^{32}O_4$ вымывают в присутствии носителя — неактивной H_3PO_4. Активность полученного р-ра, разб. до 10 *мл*, измеряют счетчиком для жидкостей и вычисляют кол-во F^-. Na, K, Mg и Ca в кол-вах, соизмеримых с кол-вом F^-, не мешают; Fe мешает. Приведены радиоавтограммы для 0,12 γ F^-, кривые распределения активности на хроматограмме для двух опытов и зависимость активности пятна $H_3P^{32}O_4$ от кол-ва F^-. В области 0,5—4 γF^-, где указанная зависимость нелинейна, рекомендуется пользоваться калибровочной кривой. В. Л.

25970. Определение микрограммовых количеств фторида и цианида измерением тока внутреннего электролиза. Бейкер, Моррисон (Determination of microgram quantities of fluoride and cyanide by measurement of current from spontaneous electrolysis. Baker Bertsil B., Morrison Joseph D.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 8, 1036—1037 (англ.)

Методы основаны на зависимости между мгновенной силой тока и конц-ией реагентов в р-ре. Для определения CN^- используют катод из Pt-проволоки (длина 254 *мм*, диам. 0,75 *мм*) и анод из Ag-проволоки (длина 460 *мм*, калибр № 18), постоянное положение которых обеспечивается навиванием их на плечи U-образной трубки; электролитом служит 0,1 н. NaOH. Сила тока зависит от размеров электродов (в особенности анода), размера ячейки, сопротивления микроамперметра, скорости перемешивания. Как при построении калибровочной кривой, так и при измерениях отсчитывают силу тока через 1 мин. после добавления CN^-. Желательно частое повторение калибровки. Метод применим для определения HCN в воздухе, просасываемом через U-образную трубку. Примеси $\leqslant 1000$ γNO_3^-, NO_2^-, F^-, Cl^-, SO_3^{2-}, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, NH_3 не мешают определению CN^-. S^{2-} и ClO^- в кол-ве 1000 γ существенно искажают результаты; в присутствии 5 γ тех же в-в определение возможно. Для определения F^- используется Al-анод, поверхность которого должна быть значительно меньше поверхности Ag-катода (прямой кусок Al-проволоки, желательно из 99,99%-ного Al, длиной 12, диам. 3,2 *мм*). Место ввода Al-проволоки в р-р покрывают непроводником (напр., твердой замазкой апиезон W). Электролитом служит 0,2 *M* CH_3COOH или лучше 0,017 *M* бензойная к-та. При калибровке и измерениях силу тока отсчитывают через 2 мин. после добавления F^-. Перед серией измерений анод очищают и выдерживают 2 мин. в 0,01 *M* HF. Примеси по 1000 γ

NO_3^-, SO_4^{2-} и CN^- не мешают; PO_4^{3-} и S^{2-} оказывают влияние, устраняемое калиброванием ячейки в их присутствии. 1000 γ Cl^- мешает определению. И. Р.

25971. **Электрометрическое титрование иодида при помощи бихромата. Састри, Радхакришна Мурти** (Electrometric titration of iodide with dichromate. Sastri M. N., Radhakrishna Murty Ch.), Naturwissenschaften, 1955, **42**, № 18, 511—512 (англ.)

J^- титруют электрометрически при помощи р-ра $K_2Cr_2O_7$ в среде с низкой кислотностью (0,25 н. по HCl или H_2SO_4) в присутствии катализатора оксалата. Произведено титрование 0,01—0,05 н. J^- с применением насыщ. к. э. и полированного спирального Pt-электрода. Скачок потенциала вблизи конечной точки соответствовал 80—100 *мв* на 0,1 *мл* 0,05 н. $K_2Cr_2O_7$. Установлено, что титрование при указанной кислотности р-ра возможно лишь в том случае, если конц-ия оксалата (в эквивалентах) равна или больше конц-ии J^-. Т. Б.

25972. **Кулометрическое микроопределение роданидов. Сыкут** (Kulometryczne mikrooznaczenie rodanków. Sykut Kazimierz), Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, 1954 (1955), **AA8**, 83—94 (польск.; рез. русс., нем.)

Микроколичества роданидов ($>$0,1 *мг* в 40 *мл*) определяют кулометрически путем окисления бромом, полученным электролитически из р-ра состава: 40 *г* KBr и 36 *г* HCl на 1 *л*. При этом протекает р-ция: $SCN^- + 6Br + 4H_2O = SO_4^{2-} + HCN + 7H^+ + 6Br^-$. Появление избытка Br^- устанавливают при помощи поляризованного электрода. Кол-во SCN^- вычисляют на основании продолжительности электролиза и силы тока. Средняя погрешность 0,3%. Cl^- и Br^- не мешают, J^- — мешает определению. При наличии $>$1 *мг* KCN в 50 *мл* следует удалять HCN током CO_2. Н. Т.

25973. **Ускоренный способ определения гидросульфита и щелочи. Ростовцев В. Е., Громова В. В.,** Текстильная пром-сть, 1953, № 1, 36—38

Гидросульфит (I) определяли газометрически путем учета поглощения O_2 из воздуха в замкнутой термостатированной склянке. Испытуемый р-р вместе с небольшим кол-вом пенообразователя вводили в склянку под слой трансформаторного масла. Склянку закрывали пробкой с двумя трубками (первая соединена с одной из двух последовательно соединенных и заполненных водой измерительных бюреток, вторая — через открытый кран с воздухом), помещали в резервуар с водой для стабилизации т-ры, через 10 мин. закрывали кран второй трубки и встряхивали склянку, не вынимая из воды, в течение 5—8 мин. За счет поглощения O_2 в склянке ($Na_2S_2O_4 + O_2 + H_2O \rightarrow NaHSO_4 + NaHSO_3$) уровень воды в бюретке, соединенной со склянкой, поднимался. Поднятием второй бюретки уровни выравнивали и вычисляли объем поглощенного O_2. Для нейтр-ции кислых продуктов окисления в р-р I вводили дополнительное кол-во щелочи. Щелочность р-ра I определяли титрованием окисленного р-ра 0,1 н. CH_3COOH с индикатором фенолфталеином. Е. П.-Р.

25974. **Определение растворимых орто-, пиро- и трифосфатов при их совместном присутствии. Нетертон, Рит, Бернхарт** (Determination of soluble ortho-, pyro-, and triphosphate in presence of each other. Netherton L. E., Wreath A. R., Bernhart D. N.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 5, 860—861 (англ.)

Метод основан на селективном щел. гидролизе трифосфата: $Na_5P_3O_{10} + 2NaOH \rightarrow NH_4P_2O_7 + Na_3PO_4 + H_2O$ в сочетании с модифицированным колориметрич. определением ортофосфата. Навеску 1 *г* растворяют в воде, р-р разбавляют до 250 *мл*. В одной аликвотной порции определяют содержание ортофосфата, в другой — общее содержание P (*a*), проводя гидролиз в кислой среде. К третьей аликвотной порции 25 *мл* добавляют 25 *мл* 50%-ного р-ра NaOH и 100 *мл* воды, закрывают сосуд часовым стеклом, кипятят 45 мин., выпаривая р-р до 50—80 *мл* и разбавляют до 100 *мл*. 10 *мл* полученного р-ра охлаждают на ледяной бане и прибавляют 40 *мл* смеси ацетон- р-р молибдата аммония-вода (1,5 : 1 : 1,5), охлажд. на ледяной бане (р-р молибдата аммония готовят растворением 18,75 *г* соли в 30 *мл* воды с добавкой 150 *мл* конц. H_2SO_4; после охлаждения р-р разбавляют до 500 *мл*). Через 1 мин. колориметрируют в фотоэлектрич. колориметре Клетта — Саммерсона при 430 *мμ*, определяя содержание P в ортофосфате (*b*). Содержание P в трифосфате образца вычисляют по ф-ле $C = (a - b) \cdot 3$. Содержание P в пирофосфате вычисляют по ф-ле $d = a - (c + b)$. В. Ш.

25975. **Диметиламинофенилдиметилпиразолон как реактив на феррицианид. Перес-Роура** (La dimetilaminofenildimetilpirazolona como reactivó del anión ferricianuro. Perez Roura Nedy Esmerialda), Rev. Asoc. bioquim. argentina, 1954, **19**, № 95, 225—226 (исп.)

Для идентификации $[Fe(CN)_6]^{3-}$ в качестве реактива употребляют р-р пирамидона (I) в 2 н. HCl. К 5 *мл* испытуемого р-ра прибавляют 1 *мл* 5%-ного р-ра **I**; смесь нагревают на пламени горелки, охлаждают и взбалтывают с 3—4 *мл* эфира. В присутствии $[Fe(CN)_6]^{3-}$ водн. слой окрашен в отраженном свете в изумрудно-зеленый цвет; эфирный слой флуоресцирует с лиловым оттенком. В УФ-свете эфирный слой имеет флуоресценцию светлозеленого оттенка, а водн. слой — темнозеленую окраску. Чувствительность р-ции (по флуоресценции) 1 : 5000. При разбавлении 1 : 10 000 наблюдается слабое окрашивание водн. слоя, но эфирный слой не флуоресцирует. $[Fe(CN)_6]^{4-}$ также дает зеленую окраску с **I**, но другого оттенка. Кроме того, при остывании нагретого р-ра окраска его переходит из зеленой в синюю, а при взбалтывании с эфиром, $CHCl_3$, CCl_4 и т. д. флуоресценции не наблюдается. Э. Г.

25976. **О колориметрическом способе определения свободного цианида. Хейльман** (Über ein Verfahren zur colorimetrischen Bestimmung des freien Cyanids. Heilmann Gerhard), Z. analyt. Chem., 1955, **148**, № 1, 29—31 (нем.)

Предложен новый колориметрич. метод определения CN^- по увеличению интенсивности окраски р-ра $K_2[Ni(CN)_4]$ в присутствии CN^-. Интенсивность окраски р-ра увеличивается с увеличением содержания CN^-. Для двух р-ров, содержащих равные кол-ва $K_2[Ni(CN)_4]$ (1%), но разные кол-ва KCN или NaCN, при одинаковой т-ре существует следующая зависимость: $c_1 \cdot s_1 = c_2 \cdot s_2$, где *c*-конц-ия CN^-, а *s* — толщина слоя. Т. Л.

25977. **Определение фосфорной кислоты в почве с применением буферного раствора ацетата натрия в качестве растворителя. Беньяминсен** (Fosforsyrebestemmelse i jord med natriumacetat stødpude som opløsningsmiddel. Benjaminsen J.), Tidsskr. planteavl., 1955, **58**, № 4, 627—650 (дат.; рез. англ.)

Для определения P_2O_5 в 50 образцах датской почвы в качестве р-рителя применяли буферный р-р CH_3COONa трех различных конц-ий: 0,2 н. по CH_3COOH и CH_3COONa, 0,5 н. по CH_3COOH и CH_3COONa и 1 н. по CH_3COOH и CH_3COONa (pH 4,7). При соотношении почва:жидкость 1:10 буферная емкость р-рителя в подавляющем большинстве случаев была достаточной для сохранения постоянного значения pH при экстракции. Опыты,

проведенные при различной продолжительности экстракции, показывают, что кривые «кол-во растворенного в-ва — продолжительность экстракции» характеризуются весьма крутым подъемом на начальном участке; затем они становятся почти параллельными оси времени. Из общего кол-ва P_2O_5, растворившейся в течение 8 час., свыше 80% было растворено в течение первого часа и свыше 90% — в течение первых 4 час. При увеличении кол-ва почвы и постоянном объеме ацетатного буферного р-ра кол-во растворенной P_2O_5 может быть вычислено по ур-нию $y = kz - dkz^2 / (e + Kz)$, где y — кол-во P_2O_5 в р-ре, z — кол-во почвы, k, d и e — константы. Если z стремится к нулю, то константа k будет выражать общее кол-во P_2O_5 (на 1 *г* почвы), растворимой в ацетатном буферном р-ре; однако эксперим. определение k затруднительно. При изменении конц-ии буферного р-ра вывести закономерность для кол-ва растворимой P_2O_5 не представляется возможным. При соотношении почва : жидкость свыше 1 : 5 кол-во растворимой P_2O_5 в подавляющем большинстве случаев увеличивалось с конц-ией буферного р-ра, в то время как при соотношении почва : жидкость ниже 1 : 5 растворимость P_2O_5 изменялась незакономерно. Е. Я.

25978. Определение марганца в силикатных породах, в железных и марганцевых рудах. Шимо (Szilikátos kőzetek, vas-és mangánércek mangántartalmának meghatározása. Simō Béla), Kohasz. lapok, 1955, **10**, № 8, 361—365 (венг.; рез. нем.)

Фотометрический метод определения Mn в силикатных породах, Fe- и Mn-рудах исследован для уменьшения затрачиваемого времени и кол-в реактивов. Установлено, что навеска силикатной породы должна составлять 0,1 *г*. Для определения Mn в Fe-рудах можно пользоваться отдельной навеской 0,1 *г*. Фотометрич. методом можно определить Mn, увлеченный осадками R_2O_3, CaO и MgO. При определении Mn в Mn-рудах можно пользоваться навесками 0,1, 0,03 или 0,01 *г*. При употреблении метода Фольгарда — Вольфа отклонение результатов составляет $\leqslant$ 0,35%, при навеске 0,01 *г* отклонение увеличивается. Для окисления Mn до MnO_4^- пользуются персульфатом; Cl^- удаляют из р-ра обработкой HNO_3. Т. Л.

25979. Новый метод применения комплексона III для определения отношения кальцит — доломит в карбонатных породах. Уэйстман, Дил (A new method utilizing versene for determination of the calcite — dolomite ratio in carbonate rocks. Weissmann Robert C., Diehl Harvey), Proc. Iowa Acad. Sci., 1953 (1954), **60**, 433—437 (англ.)

Внутрикомплексное соединение Ca^{2+} с комплексоном III (I) более устойчиво, чем аналогичное соединение Mg^{2+}; комплекс последнего с эриохром черным Т (II) прочнее комплекса Ca^{2+} с **II**; при совместном присутствии Ca^{2+}, Mg^{2+}, **I**, **II** (pH > 10) Ca^{2+} вытесняет Mg^{2+} из комплекса с **I**; при полном вытеснении Mg^{2+} последний связывается с **II**; окраска р-ра изменяется из синей в красную; по времени ее появления устанавливают отношение кальцит : доломит. Около 0,010—0,015 *г* пробы (100 меш) помещают в белую чашку, смачивают 1 каплей р-ра «аэрозоля» (растворяют 0,1 *г* «аэрозоля» в 100 *мл* воды), приливают 3 *мл* реактива, отмечая конец приливания как нулевое время; перемешивают, отмечают время перехода окраски из синей в пурпурно-розовую; повторяют измерение трижды, вычисляют среднее время и находят отношение кальцит : доломит по предварительно составленной таблице (по известным отношениям кальцит : доломит). Для приготовления реактива смешивают 50 *мл* р-ра **I** (4 *г* **I** растворяют в 750 *мл* воды) и 50 *мл* воды, приливают 12.5 *мл* буферного р-ра (к 6,75 *г* NH_4Cl приливают 57 *мл* конц. NH_4OH, разбавляют до 100 *мл*; pH > 10), добавляют 0,25 *мл* р-ра эриохром черного Т (1 *г* реактива в 100 *мл* CH_3OH); реактив готовят не ранее, чем за сутки до использования. Метод применим для полуколичеств. определений. А. З.

25980. Новые методы быстрого анализа силикатов, горных пород, руд, шлаков, огнеупорных материалов и т. п. I. Общая часть. II. Быстрое определение кремневой кислоты. III. Быстрое определение алюминия комплексометрическим методом. Шайо (Eine neue Methode zur Schnellanalyse der Silikate, Gesteine, Erze, Schlacken, feuerfesten Stoffe, usw. I. Allgemeiner Teil. II. Schnellbestimmung der Kieselsäure. III. Schnellbestimmung des Aluminiums mit einer komplexometrischen Methode. Sajo I.), Acta Chim. Acad. sci. hung., 1955, **6**, № 3-4, 233—262 (нем.; рез. русс., англ.)

Сообщение I. Разработаны быстрые методы анализа силикатов, горных пород, руд и т. п., основанные на переводе определяемых в-в в р-р в Ag-чашке особой формы (диам. 90 *мм*, глубина 45 *мм*, толщина стенок 1 *мм*). Навеску в-ва (0,5—5 *г*) смачивают в чашке несколькими *мл* 5%-ного спирт. р-ра KOH, затем прибавляют 6—10-кратное кол-во KOH и медленно расплавляют на горелке Бунзена; после расплавления выдерживают чашку 3—4 мин. в пламени при 400—450°, затем смачивают расплавом стенки чашки и быстро охлаждают ее внешнюю поверхность водой, после чего выщелачивают плав водой и ополаскивают чашку 1 н. HCl. После подкисления получают прозрачный р-р. Сплавление продолжается 4—10 мин. Следует применять KOH, а не NaOH, так как в первом случае сплавление протекает быстрее; кроме того, Na^+ мешает объемному определению кремневой к-ты. Число в-в, способных переходить в р-р при сплавлении с KOH, можно значительно увеличить, если к KOH прибавлять незначительное кол-во Na_2O_2 и если в некоторых случаях (напр., при высоком содержании Fe) исследуемое в-во предварительно восстанавливать H_2, NH_3 или углеродом.

Сообщение II. Определение кремневой к-ты основано на том, что она образует в сильнокислой среде с K^+ в присутствии F^- труднорастворимый K_2SiF_6, растворимость которого может быть понижена добавлением большого избытка K^+. В горячей воде происходит гидролиз: $K_2SiF_6 + 3H_2O = 2KF + H_2SiO_3 + 4HF$. Выделившуюся HF оттитровывают р-ром NaOH. Навеску исследуемого в-ва 0,05—2 *г* (содержание SiO_2 100—10%) сплавляют в Ag-чашке с KOH. Плав выщелачивают водой (объем р-ра ~ 50 *мл*), подкисляют HCl (уд. в. 1,12), затем добавляют 10 *мл* HCl (уд. в. 1,19) и 10 *мл* HNO_3 (уд. в. 1,14). К полученному р-ру в стакане из пластмассы прибавляют при перемешивании ~1 *г* NaF и порошкообразный KCl до насыщения р-ра (рекомендуется избыток в 2—3 *г*). Затем р-р перемешивают ~ 2 мин., отфильтровывают осадок и промывают его насыщ. спирт. р-ром KCl, pH которого соответствует оранжевой окраске метилового красного (60—100 *мл*, порциями по 8—10 *мл*); фильтр с осадком переносят в колбу с 400—500 *мл* горячей прокипяченной, нейтрализованной щелочью по фенолфталеину воды, встряхивают и титруют р-р щелочью до розовой окраски. При анализе руд, горных пород, силикатов применяют 1/15 н. NaOH, при анализе сталей и металлов 1/35 н. NaOH. Если исследуемый р-р содержит Al и Ti, то перед прибавлением NaF добавляют 5 *мл* 20%-ного р-ра $CaCl_2$; фильтруют через $\leqslant$ 6—8 мин. после добавления NaF. Параллельно ведут контрольный опыт. Результаты описанного и весового методов практически совпадают.

Сообщение III. Описаны комплексометрич. методы определения Al в присутствии различных индикаторов: эриохромцианина-R, двузамещ. фосфата натрия, ферроферрицианид-бензидина, ферроферрицианид-диметил-

нафтидина. Выбор индикатора определяется наличием посторонних в-в в пробе. Метод прямого объемного определения Al без предварительного отделения Fe, Mn, Ti, Ca, Mg и других элементов основан на том факте, что при добавлении к р-ру комплексоната Al р-ра NaF Al переходит в более прочный криолит, а комплексон III (I) освобождается; другие элементы, в противоположность Al, связаны более прочно с I; Mg и щел.-зем. элементы не мешают, так как титрование проводят в слабокислой среде. К исследуемому р-ру добавляют определенный избыток I, нагревают р-р до 30—40° и в присутствии фенолфталеина нейтрализуют р-р таким образом, чтобы появившаяся от 1 капли NH_4OH розовая окраска исчезла от 1 капли HCl (уд. в. 1,12). К р-ру добавляют 20 *мл* ацетатного буферного р-ра, кипятят 3 мин., охлаждают, прибавляют р-р бензидина в CH_3COOH, ферроферрицианидную смесь в качестве индикатора и титруют р-ром $Zn(CH_3COO)_2$. Затем прибавляют 30 *мл* насыщ. нейтр. р-ра NaF, кипятят 2—3 мин., вновь прибавляют индикатор и титруют р-ром $Zn(CH_3COO)_2$. Т. Б.

25981. Спектрографический анализ растворов шлака, получаемого при плавке стали. Яношикова (Spektrografický rozbor ocelárenských strusek roztokovou metodou. Jánošíková Vl.), Hutnické listy, 1955, **10**, № 1, 33—35 (чеш.)

Шлак (0,1 *г*), измельченный до 150 меш, сплавляют с 12—16-кратным кол-вом кристаллич. буры в Pt-тигле. Сплав растворяют в 30%-ном р-ре лимонной к-ты при ~ 80° и после прибавления цитрата натрия (для предотвращения выпадения SiO_2 в осадок) разбавляют до 25 *мл*. К 5 *мл* этого р-ра прибавляют 1 *мл* р-ра $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (360 *г/л*). Определение производят на спектрографе Q-24; ширина щели 0,015 *мм*, искровой промежуток 2 *мм*. Спектр возбуждается генератором Фейсснера FF 10 при емк. 6500 *пф* и самоиндукции 1,3 *Мгц*. Капли исследуемого р-ра наносят на плоские угольные электроды Pt-петлей. Время экспозиции 3 мин. При определении применены линии Mg 2852,12 — Ni 2821,30; Si 2881, 59 — Ni 2943,92; Mn 2933,06 — Ni 2943,92; Fe 3020,64 — Ni 3064,63; Al 3092,71 — Ni 3099,12 и Ca 3179,34 — Ni 3114,13 A. На щель прибора помещается 3-ступенчатый Pt-фильтр с пропускаемостью 10,100 и 50%. Средние квадратичные ошибки анализа равны (в %; в скобках конц-ия в %): для SiO_2(7—25) ± 4,0; MnO (5—20)± 2,0; CaO (15—60) ± 2,0; MgO (5—12)± ±3,2; Al_2O_3 (1—10) ± 4,0; окислы Fe (5—25) ± 1,2. Продолжительность анализа 3 часа. Н. Т.

25982. Возбуждение спектра мощной импульсной искрой при анализе оловянистых бронз. Александрова А. С., Давыдов С. П., Технол. транс. машиностроение, 1955, № 4, 51—53

Анализ оловянистых бронз на Zn, Pb, Sn, Ni и Fe производят при помощи генератора мощных импульсных разрядов низкого напряжения (приведена схема). Метод разработан на образцах марок Бр. ОЦС 3,5-6—5 и Бр. ОЦСН 3-7-5-1. Пробу отливают в металлич. форме, торцы образца обрабатывают по 4-му классу чистоты, после чего его разрезают на 2 части. Перед анализом торцевую поверхность образца покрывают для изоляции тонким слоем пасты (35% канифоли, 50% озокерита, 7% битума, 8% вазелина) и приклеивают к нему пластмассовую шайбу диам. 15 *мм*, толщиной 1 *мм*, с четырьмя равномерно расположенными отверстиями диам. 1,2 *мм*. При помощи особого пресса со шпильками шайбу плотно прижимают к образцу и прокалывают слой пасты, очищая в четырех точках поверхность образца от изоляции. Спектры фотографируют через 3-ступенчатый ослабитель, на спектрографе ИСП-22 с шириной щели 0,03 *мм* с применением сферич. конденсора. Заостренный угольный электрод служит положительным полюсом, анализируемый образец отрицательным; расстояние между электродами 1,5 *мм*. Аналитич. линии: Sn 2840,0 — Cu 2824,4A; Pb 2833,0 — Cu 2824,4 A; Fe 2755,7 — Cu 2824,4 A; Zn 2502,0 — Cu 2529,4 A; Ni 3050,8 — Cu 3063,4 A. Трехступенчатый ослабитель позволяет производить анализ на 5 элементов по одному спектру. При работе по методу трех эталонов средняя квадратичная погрешность по Pb ± 5,2%, по Sn ± 4,0%, по Zn ± 5,4%. Г. Н.

25983. Присутствие галлия в некоторых отходах и метод его определения. Шульцек, Шваста, Патровский, Долежал, Ванечек (Výskyt gallia v některých našich odpadních produktech a způsob jeho získávání. Šulcek Zdeněk, Švasta Josef, Patrovský Věnceslav, Doležal Jan, Vaněček Mirko), Věst. Ustřed. ústavu geol., 1955, **30**, № 5, 219—236 (чеш.; рез. русс., англ.)

Разработан метод определения Ga в пыли, уносимой газами: 0,5—2 *г* образца сплавляют с 6-кратным избытком Na_2CO_3 и несколькими кристалликами $NaNO_3$. Сплав выщелачивают 50 *мл* горячей воды и после прибавления 10—20 *мл* конц. HCl и нескольких кристалликов Na_2SO_3 выпаривают в фарфоровой чашке досуха для коагуляции SiO_2 и удаления Ge и As. Сухой остаток растворяют в разб. HCl (1 : 7), SiO_2 обрабатывают HF (+ H_2SO_4) для удаления в форме H_2SiF_6, а остаток сплавляют с $KHSO_4$, выщелачивают и р-р присоединяют к основному фильтрату, который подкисляют HCl до конц-ии 1—1,5 *M* и обрабатывают H_2S при 80°. Фильтрат после отделения сульфидов выпаривают до 50 *мл*, обрабатывают $Na_2S_2O_3$ для восстановления Fe^{3+} и дважды экстрагируют эфиром. Объединенные экстракты выпаривают досуха. Сухой остаток обрабатывают небольшим кол-вом HNO_3, которую выпаривают досуха, а остаток растворяют в HCl (1 : 1). Нерастворимый остаток отфильтровывают. В фильтрате осаждают $Fe(OH)_3$ избытком 10%-ного р-ра NaOH. Щел. фильтрат подкисляют H_2SO_4 (до конц-ии 10—15%) и обрабатывают при охлаждении до 10° 6%-ным водн. р-ром купферона. Осадок купфероната Ga отфильтровывают, прокаливают (сначала при 400°, затем при 1000°) и взвешивают. Затем остаток сплавляют с $KHSO_4$, растворяют в 1%-ной HCl, р-р разбавляют до 50 *мл* (р-р *A*) и титруют 0,01 *M* р-ром комплексона III (в ацетатном буфере при pH 3,8 в присутствии 1—5 *мл* р-ра HBF_4 и индикаторов пирокатехинового фиолетового или морина). В р-ре *A* Ge можно также определить полярографически на фоне, 13 *M* по NH_4OH, 2 *M* по NH_4Cl в присутствии желатины($E_{1/2} = -1{,}60$ *в*, насыщ. к. э.). Полярографич. волна Ga на этом фоне носит диффузионный характер; она несимметрична и сдвигается к положительным потенциалам при повышении т-ры. Осциллографически установлена необратимость восстановления Ga в указанных условиях. Полярографич. метод рекомендуется для определения малых кол-в Ga. В различных образ-цах пыли обнаружено 0,01—1% Ga. Б. К.

25984. Определение малых количеств алюминия в стали. Верц, Нёйбергер (Die Bestimmung kleiner Aluminiumgehalte im Stahl. Werz Wilhelm, Neuberger Alfred), Arch. Eisenhüttenwesen, 1955, **26**, № 4, 205—208 (нем.)

На основании проверки и сравнения ранее описанных методов разработаны 3 метода определения малых кол-в Al в стали. 1-й метод. Р-р 5 *г* стали в 60 *мл* HCl (2 : 1) окисляют 0,125 *г* $KClO_3$, дважды упаривают до появления осадка и доводят горячей водой до 50 *мл*; к 10 *мл* полученного р-ра добавляют 15 *мл* конц. HCl, 0,25 *г* $KClO_3$, встряхивают с эфиром 30 мин., добавляют 0,125 *г* $KClO_3$ и повторно обрабатывают эфиром 45 мин. Водн. р-р упаривают, доводят до 100 *мл*, нагревают до 60°, пропускают H_2S, фильтруют, упаривают до 50 *мл*,

окисляют (1 *мл* 3%-ной H_2O_2) и упаривают до 15—20 *мл*. Горячий р-р приливают к смеси 10 *мл* р-ра NaOH (400 *г* NaOH в 1 *л*) и 10 *мл* 3%-ной H_2O_2 (в Pt-чашке), кипятят до прекращения выделения O_2, фильтруют, добавляют 10 *мл* конц. HCl, упаривают и доводят до 100 *мл*. К 5 *мл* полученного р-ра добавляют 20 *мл* воды, 5 *мл* свежеприготовленного р-ра 0,1 *г* эриохромцианина (I) в 100 *мл* воды и нейтрализуют 2 н. NaOH (1 капля избытка); добавляют 0,2 н. CH_3COOH до перехода окраски от желтой к красно-фиолетовой (от 1-й капли), затем 10 *мл* ацетатной буферной смеси доводят до 100 *мл* и через 15 мин. фотометрируют (фильтр S 53, толщина слоя 1 *см*, сравнение с водой) параллельно с контрольной пробой. Для построения калибровочной кривой к нескольким пробам, содержащим 5 *г* стали, свободной от Al, добавляют после второго упаривания 5—30 *мл* р-ра $AlCl_3$ (50 γ Al в 1 *мл*) и обрабатывают, как описано выше. 2-й метод. Р-р 0,2 *г* стали в 7 *мл* H_2SO_4 (1 : 9) фильтруют, доводят до 40—50 *мл*, подвергают электролизу (Hg-катод; в случае нелегированных сталей 30 мин. при 4 *а*, легированных хромом сталей — последовательно по 30 мин. при 2, 3 и 4 *а*) и кипятят с 5 *мл* сероводородной воды; фильтруют, упаривают до 10 *мл*, кипятят со смесью 5 *мл* р-ра NaOH (300 *г* NaOH в 1 *л*) и 5 *мл* 3%-ной H_2O_2, фильтруют, добавляют 2 *мл* HCl (1 : 1) и доводят до 100 *мл*. 25 *мл* полученного р-ра с добавкой 5 *мл* р-ра I обрабатывают, как в 1-м методе. 3-й метод. Р-р 1 *г* стали в 20 *мл* HCl (1 : 4) окисляют и, добавляя по каплям 2 *мл* конц. HNO_3, горячий р-р смешивают с 20 *мл* горячего р-ра NaOH (250 *г* NaOH в 1 *л*) в Pt-чашке, кипятят 5 мин. при перемешивании, охлаждают, доводят до 100 *мл* и фильтруют (хранят в полиэтиленовом сосуде). К 5 *мл* полученного р-ра добавляют 0,6 *мл* HCl (уд. в. 1,12), 20 *мл* воды и 5 *мл* р-ра I, затем поступают, как в 1-м методе. Погрешность каждого из описанных методов ± 0,002%. Т. А.

25985. **Метод быстрого определения фторидов (применение к электрометаллургии алюминия). Альберт, Брейт** [Methode zur Schnellbestimmung von Fluoriden. (Anwendung bei der Aluminium-Elektrolyse). Albert O., Breit H.]. Neue Technik und Wirtsch., 1955, **9**, № 7/8, 197—198 (нем.)

При получении Al применяются как щелочные (молярное отношение z = NaF : AlF_3 > 3), так и кислые (z < 3) электролиты. Содержащийся в первых $NaAlO_2$ вступает при нагревании до 600° в очень быструю р-цию $Na_3AlF_6 + NaAlO_2 \rightleftarrows 6NaF + 2Al_2O_3$ (β-форма). В тщательно растертой смеси NaF и AlF_3 при 800° быстро протекает р-ция образования Na_3AlF_6. Для определения избытка NaF или AlF_3 в электролите 4,250 *г* размолотой до зерен <0,1 *мм* пробы электролита смешивают с 0,750 *г* NaF и смесь нагревают в Pt-тигле до 800° в течение 20 мин., растирают, количественно переносят в колбу емк. 200 *мл*, взбалтывают с 100 *мл* воды, кипятят 1 мин., охлаждают и доводят до метки. Аликвотную часть (10 *мл*) р-ра титруют 0,05 н. $Th(NO_3)_4$; если найденное кол-во NaF (в *г*) равно m, то процент избыточного NaF равен $(m - 0{,}750) \cdot 100/4.25$. Если m < 0,750 *г*, то процент избыточного AlF_3 равен $(0{,}750 - m) \cdot 100/4{,}25 \cdot 1{,}5$. Для определения содержания AlF_3 в технич. продукте 2 *г* препарата смешивают с 3,1 *г* NaF и далее ведут анализ, как указано выше, но титруют 20 *мл* р-ра; % $AlF_3 = (3{,}100 - m) \cdot 100/3$. Аналогично определяют избыток AlF_3 в криолите. И. Р.

25986. **Определение цинка в алюминии и его сплавах. Брейт, Ваха** (Bestimmung von Zink in Aluminium und seinen Legierungen. Breit H., Wacha E.), Neue Technik und Wirtsch., 1955, **9**, № 7/8, 195—197 (нем.)

Определение 0,02—0,1% Zn производят методом дистилляции в вакууме при 850° и давл. $3 \cdot 10^{-3}$ *мм* рт. ст. Навеску ⩾ 4 *г* алюминия в графитовой лодочке помещают в запаянную с одного конца кварцевую трубку, присоединенную к насосу. Кварцевую трубку нагревают в муфельной печи в течение часа, выступающий из печи конец трубки охлаждают сжатым воздухом. Образовавшееся металлич. зеркало растворяют 15 *мл* 20%-ной HNO_3 и р-р разбавляют до 100 *мл*. Аликвотную порцию р-ра, содержащую ∼1 *мг* Zn, вносят в колбу емк. 100 *мл*, со второй меткой на 80 *мл*. Добавляют 20%-ную HNO_3 до объема 30 *мл*, 5 *мл* 1%-ного р-ра NaN_3 и через ∼1 мин. 4 *мл* 0,5%-ного р-ра гуммиарабика, разбавляют до 80 *мл*, добавляют 5 *мл* 2%-ного р-ра $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$, встряхивают и разбавляют до 100 *мл*. Фотометрируют в колориметре Ланге с желтым фильтром. Mg и Na не мешают, Pb мешает при отношении Pb : Zn = 10 : 1, вызывая увеличение мутности. При наличии Bi фотометрич. определение невыполнимо, и азотнокислый р-р металлич. зеркала титруют р-ром комплексона III в присутствии эриохром черного Т при pH 10. Zn предварительно маскируют добавлением KCN. При этом титруются только Mg^{2+} и Pb^{2+}. После прибавления CH_2O маскировка прекращается, и Zn^{2+} титруется комплексоном III. Погрешность метода ∼1%. Для определения 0,0001% Zn в рафинированном алюминии рекомендуется фотометрич. определение, для определения высоких содержаний Zn в Al-сплавах применяют комплексометрич. определение. Н. Г.

25987. **Быстрый анализ кварцита. Удря** (Analiza rapidă a cuarţitei. Udrea N.), Rev. chim., 1955, **6**, № 1, 47 (рум.; рез. русс.)

Навеску образца (∼1 *г*) обрабатывают царской водкой при кипячении, р-р фильтруют (фильтрат А), фильтр с осадком прокаливают в Pt-тигле до постоянного веса. Затем содержимое тигля обрабатывают 40%-ной HF и снова прокаливают до постоянного веса. Вес SiO_2 определяют по разности. Остаток в тигле сплавляют с щел. флюсом и выщелачивают фильтратом А; полученный р-р употребляют для определения Fe, Al, Ca, Mg. Расхождение с результатами, полученными методом щел. сплавления, ±0,1—0,2%. М. К.

25988. **О гравитермическом анализе минерального сырья. Сыромятников Ф. В.** В сб.: Исследования по прикл. химии. М.— Л., Изд-во АН СССР, 1955, 283—289

Описана установка для гравитермич. анализа. На примере бокситовых руд показаны возможности прибора. В. С.

25989. **Анализ самородной серы. Фреден** (Analiza de sulf nativ. Frehden O.), Rev. chim., 1955, **6**, № 3, 165 (рум.; рез. русс.)

Описан полумикрометод определения S в самородной сере. К навеске самородной серы 0,03—0,05 *г* добавляют р-р 3—4 *г* Na_2SO_3 в 50 *мл* воды и кипятят в стакане с микрохолодильником до просветления р-ра (р-р А). Добавляют 10—15 *мл* 40%-ного формалина, подкисляют CH_3COOH по фенолфталеину и титруют 0,1 н. J_2 в присутствии крахмала. 1 *мл* 0,1 н. J_2 эквивалентен 0,0032 *г* S. По другому варианту к р-ру А добавляют 0,5 *г* KJ и 2,5 *мл* конц. HCl и титруют 0,1 н. $KMnO_4$ в присутствии крахмала (добавляют к концу р-ции). 1 *мл* 0,1 н. $KMnO_4$ эквивалентен 0,0032 *г* S. Присутствие органич. примесей не мешает определению. По сравнению с обычным макрометодом описанный метод дает экономию во времени. М. К.

25990. **Определение общего содержания серы в осадочных породах методом сожжения. Коллер, Лейнингер** (Determination of total sulfur content of sedimentary rocks by a combustion method.

Coller Maynard E., Leininger Richard K.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 6, 949—951 (англ.)

Навеску измельченного образца 0,1—0,5 *г* помещают в прокаленную лодочку (пригодна для одного определения), засыпают 0,5 *г* измельченного литого Fe и 1,0 *г* гранулированного Sn (30 меш) и вставляют в трубчатый вкладыш, находящийся в центре трубки для сожжения (длина 76 *см*, диам. 2,2—3,2 *см*) с т-рой 1310—1320°, нагревают 1 мин. и сжигают образец 3 мин. в токе O_2, пропускаемого со скоростью 1 *л/мин*. SO_2 поглощают 50 *мл* р-ра крахмала (0,3 *г* крахмала в виде пасты с водой добавляют к кипящему р-ру 0,3 *г* KOH в 500—600 *мл* воды, охлаждают, добавляют 4—5 *г* KJ и разбавляют до 1 *л*), к которому добавляют 2 *мл* разб. HCl (1 : 1) и стандартный р-р KJO_3 (0,415 *г* KJO_3 растворяют в 500 *мл* воды, добавляют 2 *г* KJ, ~0,4 *г* KOH и разбавляют до 2 *л*) до бледноголубой окраски и непрерывно оттитровывают р-ром KJO_3. Фактор пересчета, устанавливаемый по стандартным в-вам, требует ежедневной проверки. Метод пригоден для определения 0,001—5% S, присутствующей в образцах в форме сульфидов и сульфатов. Н. С.

25991. Полярографические методы определения Fe, Cu, Pb, Cd и Zn в сложных рудах и концентратах Pb, Zn и Cu. Чернэтеску, Раля, Бурлаку, Фурникэ, Боц, Раду (Méthodes d'analyse polarographique pour le Fe, Cu, Pb, Cd et Zn des minerais complexes et des concentrés de Pb, de Zn et de Cu. Cernătescu, R., Ralea Rădu, Burlacu, Gh., Furnică Mihai, Bot Olimpia, Radu Maria), Rev. chim. (Bucureşti), 1954, **2**, 9—25 (франц.)

Навеску руды 0,4—0,5 *г* обрабатывают смесью конц. HCl + конц. HNO_3 или конц. HNO_3+ Br_2 и выпаривают досуха. В присутствии Fe в конц-ии, мешающей определению других металлов (вариант 1), остаток нагревают с водой + HNO_3, нейтрализуют Na_2CO_3 до слабокислой р-ции, прибавляют 20 *мл* 2 *M* CH_3COONa и кипятят. Фильтруют, промывают осадок горячей водой и разбавляют фильтрат до 50 *мл* (при анализе руд) или до 100 *мл* (при анализе Zn-концентратов) (р-р А). К 2—5 *мл* р-ра А прибавляют 1 *мл* 2 *M* р-ра салицилата Na (**I**), 1 *мл* 0,4%-ного р-ра желатины (**II**), разбавляют до 10 *мл*, пропускают 5 мин. ток CO_2 и определяют полярографически Cu, Pb и Cd. Для определения Zn к 2 *мл* р-ра А прибавляют 1 *мл* **I**, 1 *мл* **II**, 1 *мл* 1 *M* $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$ и разбавляют до 10 *мл*. В присутствии Fe в конц-ии, не мешающей определению других элементов (вариант 2), остаток, полученный при выпаривании р-ра навески, растворяют, подкисляют HNO_3, прибавляют 40 *мл* **I**, 20 *мл* насыщ. р-ра CH_3COONa, несколько капель CH_3COOH и разбавляют до 100 *мл* (р-р В). Для определения Cu и Fe к 2 *мл* р-ра В прибавляют 14 *мл* 2 *M* р-ра винной к-ты, 2 *мл* **II**, разбавляют до 20 *мл*, пропускают 5 мин. ток CO_2 и полярографируют от 0 до 0,4 *в*. Для определения Pb к 2 *мл* р-ра В добавляют 2 *мл* **II**, разбавляют до 20 *мл* и полярографируют от 0,4 до 1 *в*. Для определения Zn к 2 *мл* р-ра В прибавляют 3 *мл* **II**, 2 *мл* 1 *M* $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$, разбавляют до 20 *мл* и полярографируют от 0,6 или 0,8 до 1,4 *в*. Если руда состоит из окислов и не содержит сульфидов (напр. Zn-концентраты), то после разложения навески и выпаривания досуха остаток растворяют, как в варианте 2; вместо 20 *мл* прибавляют 25 *мл* р-ра CH_3COONa (р-р С). Для определения Fe к 4 *мл* р-ра С прибавляют 10 *мл* 2 *M* р-ра винной к-ты, 2 *мл* **II**, разбавляют до 20 *мл*, пропускают 5 мин. ток CO_2 и полярографируют от 0 *в*. Для определения Zn к 2 *мл* р-ра С прибавляют 1 *мл* **II**, разбавляют до 10 *мл*, пропускают 5 мин. ток CO_2 и полярографируют от 0,8 *в*. Описан анализ руд, содержащих > 16% Fe, >4% Pb и Zn и <0,03% Cu и Cd. Ф. Л.

25992. Определение малых количеств мышьяка в рудах без применения гипофосфита. Филиппова Н. А., Гинзбург Л. Б. В сб.: Обогащение и металлургия цветных металлов. М., Металлургиздат, 1953, 169—172

Колориметрический метод определения 0,4—20 γ As основан на его выделении в виде AsH_3 и улавливании последнего диском бумаги, пропитанным р-ром $HgBr_2$ и расположенным в направлении, перпендикулярном потоку газа. В этих условиях Sb не мешает. Ошибка определения не превышает 20% относительных. 0,1—5,0 *мг* As выделяют восстановлением до элементарного состояния хлористым оловом в присутствии $HgCl_2$ или Hg_2Cl_2 как катализаторов и титруют As р-ром $K_2Cr_2O_7$. Ошибка определения не превышает ±4% относительных. В. С.

25993. К количественному анализу системы золото — свинец — теллур в рудах. Рипан, Марку (Contribuţie la analiza cantitativă a sistemului aur — plumb-telur în minerâuri. Ripan R., Marcu Gh.), Bul. ştiint. Acad. R. P. Române Sec. techn.) şi chim., 1954, **6**, 243—250 (рум.; рез. русс., франц.)

Предложен новый метод отделения и определения Au, Pb и Te в сплавах и сульфидных рудах. Свежеприготовленным, горячим р-ром гексаметафосфата натрия переводят в р-р $PbSO_4$ (в форме растворимого комплекса $Na_2[(PO_3)_6Pb_2]$) в присутствии ионов Au^{3+} и Te^{4+}. В присутствии $(NaPO_3)_6$ в слабокислой среде щавелевой к-той осаждают металлич. Au. Pb осаждают в щел. среде в форме PbS пропусканием H_2S. Метод применим и при наличии в образце SiO_2, Cu, Bi и Fe. М. К.

25994. Амперометрическое определение небольших количеств цинка в ваннах для никелирования. Гао Сяо-ся, Юнь Вань (電流滴定法測定鎳電解液中微量的 鋅. 高小霞，傅琬), 化學學報, Хуасюэ сюэбао, Actachim. sinica, 1955, **21**, № 3, 253—259 (кит.; рез. англ.)

Раствор выпаривают, сухой остаток сплавляют с NaOH, плав выщелачивают водой и после соответствующей обработки титруют Zn амперометрически р-ром $K_4Fe(CN)_6$ с применением стационарного Pt-микроэлектрода при перемешивании р-ра. Оптимальные условия анализа: потенциал + 0,7 *в*, фон — смесь 0,5 н. NaCl и 0,4 н. H_2SO_4. При определении ~0,5% Zn относительная погрешность меньше ±2%. Продолжительность определения 40 мин. В. С.

25995. Модификация метода Вилларда — Шнейдевинда для определения сульфатов в хромовых ваннах. Ибарс-Аснарес, Верикат-Рага (Modification del metodo de Willard - Schneidewind de determinacion de sulfatos en los baños de cromado. Ibarz Aznárez J., Vericat Raga J. B.), An. Real soc. española fís. y quím., 1954, **B50**, № 12, 989—990 (исп.)

Для определения SO_4^{2-} в хромовых ваннах предложена модификация метода Вилларда-Шнейдевинда (Trans. Amer. Electrochem. Soc., 1929, 56), основанная на увеличении конц-ии CH_3COOH при осаждении $BaSO_4$ до 50%-ной и промывании осадка 2%-ной CH_3COOH. 5—25 *мл* анализируемого р-ра разбавляют до 50 *мл*, прибавляют 5 *мл* конц. HCl и спирт в кол-ве, необходимом для восстановления CrO_3. После восстановления кипятят 15 мин., разбавляют р-р 100 *мл* конц. CH_3COOH и 100 *мл* воды, кипятят несколько минут и прибавляют 10 *мл* горячего 10%-ного р-ра $BaCl_2$. Осадок отфильтровывают, промывают горячим 2%-ным р-ром CH_3COOH, прокаливают и взвешивают. Модифи-

цированный метод дает более точные результаты (погрешность 0,1—0,15%). Э. Г.

25996. **Меркурометрическое определение хлоридов в селитровых ваннах, электролитах гальванических ванн и других материалах. Чернуха Г. Н., Чуркина К. М.** В сб.: Соврем. методы анализа в металлургии. М., Металлургиздат, 1955, 220—222

Селитру (10 *г*) растворяют в 50 *мл* воды, прибавляют 5 *мл* HNO_3 (1 : 1), добавляют 1 *мл* 10%-ного р-ра нитропруссида Na и титруют 0,1 н. $Hg(NO_3)_2$ до появления неисчезающей мути. Для определения Cl^- в р-рах ванн травления или декапирования 1—2 *мл* анализируемого р-ра разбавляют водой и титруют так же, как при определении Cl^- в селитре. При определении Cl^- в ваннах хроматного наполнения титруют 20—50 *мл* анализируемого р-ра. При определении NaCl в Ni-электролите отделяют катионы Cu, Co и Ni пропусканием через колонку с катионитом СБС в Н-форме. Для этого 5 *мл* электролита разбавляют водой до 50 *мл*, пропускают со скоростью 0,5—1,5 *мл/мин* через колонку и промывают водой (150—200 *мл*). В фильтрате определяют Cl^-, как описано выше. Метод дает такие же результаты, как и аргентометрический. В. С.

25997. **Быстрый анализ ванн для электролитического получения алюминия. Основные ванны. Арман** (Analyse rapide des bains utilisés dans la fabrication électrolytique de l'aluminium: bains basiques. Armand Marcel), Congr. internat. aluminium, 1954, **1**, juin, 195—197 (франц.; рез. англ.)

Разработанный ранее метод анализа кислых ванн (РЖХим, 1955, 3986) видоизменен для анализа основных ванн; для определения алюмината применена экстракция кипящей водой. Анализируемую пробу (200 *мг*) обрабатывают 20 *мл* 0,5 н. NaOH и кипятят в течение 6 мин. при частом помешивании. Р-р фильтруют (фильтр с черной лентой). Осадок промывают 3 порциями горячей воды (фильтрат А), фильтр с осадком выдерживают в Pt-тигле 30 мин. при 800° (вес остатка *R*). Остаток обрабатывают 20 *мл* р-ра $HClO_4$ (к 20 *г* $(NH_4)_2C_2O_4$ прибавляют 0,5 н. $HClO_4$ до 1 *л*), кипятят 20 мин., прибавляют 20 *мл* 0,5 н. NaOH, фильтруют (фильтр с красной лентой), промывают 3 порциями холодной воды, осадок на фильтре растворяют горячей 0,5 н. $HClO_4$, горячий фильтрат титруют 0,1 н. $KMnO_4$ (*n мл*). Фильтрат А доводят до кипения, добавляют 20 *мл* р-ра осадителя (смесь 31,25 *г* 8-оксихинолина, 35 *г* H_3BO_3, 500 *мл* 0,5 н. HCl разбавляют до 1 *л*), доводят до кипения и, не охлаждая, фильтруют через тигель № 4; осадок промывают холодной водой и сушат 15 мин. при 250° (вес оксихинолината *P г*). Для определения $NaAlO_2$ 1 *г* анализируемой пробы суспендируют в 40 *мл* нейтр. р-ра NaF (25 *г/л*). Кипятят 5 мин. при частом помешивании, фильтруют и титруют фильтрат 0,5 н. HCl по фенолфталеину (*N мл*). Применяют следующие расчетные формулы: $CaF_2 = 1,96\,n\% - Al_2O_3 = 0,45\,R - 1,96n\%$. $NaAlO_2 = 1,025N\% - AlF_3 = 0,0915\,P - 1,050N\%$. $NaF = 100 - 0,425R - 0,0915P + 0,025N\%$. $AlF_3 / NaF = (0,0915P - 1,05N) / (100 - 0,425R - 0,0915P + 0,025N)$. Избыток AlF_3 и NaF по сравнению с рассчитанными кол-вами для криолитных ванн составляет соответственно $0,1525P - 0,317R - 1,03N - 66,66\%$ и $100 - 0,425R - 0,2287P + 1,6N\%$. Погрешность определения Al_2O_3 и $CaF_2 \pm 0,5\%$, $NaAlO_2 \pm 0,05\%$, $AlF_3 \pm 0,7\%$, $NaF \pm 1\%$. Продолжительность 10 анализов основных ванн 2,5 часа. Т. Л.

25998. **Быстрый метод определения органических и неорганических восстановителей в растворах после выщелачивания вельц-окиси, возгонов и пылей. Солнцев Н. И., Милаев С. М.** В сб.: Соврем. методы анализа в металлургии, М., Металлургиздат, 1955, 207—210

См. РЖХим, 1956, 4204.

25999. **Определение тяжелых металлов в воде. Бойл** (Heavy metals analysis in water. Boyle R. W.), West. Miner. and Oil Rev., 1955, **28**, № 8, 35—37 (англ.)

Для определения тяжелых металлов к 50 *мл* исследуемой воды добавляют 5 капель ацетатного буфера (**I**) (9 ч. 2 н. CH_3COONa + 1 ч. 2 н. CH_3COOH, тяжелые металлы удалены экстракцией р-ром дитизона; pH р-ра 5—6) и 5 капель 0,0016%-ного р-ра дитизона в CCl_4 и встряхивают 1 мин. для образования эмульсии. Изменение окраски органич. фазы из зеленой в красную или смешанную указывает на присутствие тяжелых металлов. В этом случае употребляют такую пробу воды, чтобы после разбавления ее до 50 *мл* водой, свободной от тяжелых металлов, окраска дитизонового слоя соответствовала интервалу окрасок заранее приготовленных стандартных р-ров (2; 2,5; 3 γ Zn^{2+} в 50 *мл* р-ра) и выражают содержание тяжелых металлов из расчета на Zn, в γ/*мл*. Если окраска органич. фазы не изменяется, добавляют исследуемую воду до 100 *мл*; при изменении окраски поступают, как указано выше; при сохранении зеленой окраски добавляют 3 капли 2 н. NH_4OH, встряхивают 15 сек. Бесцветная органич. фаза указывает на отсутствие тяжелых металлов, розовая окраска — на их присутствие, в зависимости от интенсивности, в кол-ве 0,2; 0,1 или 0,02 γ/*мл*. Для открытия группы Cu(Cu, Ag, Sb, Hg, Bi, Au, Pd, Pt, Tl) вместо **I** добавляют 0,5 *мл* конц. HCl (pH $\sim$ 1). Каждый металл дает дитизонат характерной окраски. При определении металлов группы Zn (Zn, Cd, Sn, Bi) добавляют **I** и 5 *мл* 1 н. $Na_2S_2O_3$. При определении металлов группы Pb (Pb, Sn, Bi, Tl) добавляют 5 капель 1%-ного р-ра $NH_2OH \cdot HCl$ и 5 *мл* аммиачного р-ра KCN (100 *мл* 2%-ного р-ра KCN + 15 *мл* конц. NH_4OH; pH 11). Определение возможно в присутствии $\leqslant 400\ \gamma$ Zn; 5 γ Pb дают яркорозовую, 1 γ Pb — светлорозовую окраску. Метод применим в лабор. и полевых условиях. В полевых условиях цвет определяют визуально, не пользуясь стандартами. М. П.

26000 К. **Применение радиоактивных изотопов в исследованиях по аналитической химии циркония и гафния. Полуэктов Н. С.** (Докл., представл. УССР на Междунар. конференцию по мирному использованию атом. энергии). М., 1955, 19 стр. Б. ц.

26001 К. **Методы определения малых количеств урана в рудах. Палей Н. Н.** (Докл., представл. СССР на Междунар. конференцию по мирному использованию атом. энергии). М., 1955, 21 стр., илл. Б. ц.

См. также: 8435

АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

26002. **Органический капельный анализ. Фейгль** (Organic spot test analysis. Feigl Fritz), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 8, 1315—1318 (англ.)

Описан микроаналитич. метод открытия фенолов (**I**), ацилированных производных ароматич. аминов (**II**), арилуретанов (**III**), моноарилмочевин (**IV**) и сульфокислот (**V**). J в органич. соединениях обнаруживают, пользуясь методом определения алкоксильных групп. Для открытия **I** одну каплю р-ра или частицу осадка в микропробирке обрабатывают 1 каплей свежеприготовленного 5%-ного водн. р-ра кобальтинитрита и 1 каплей лед. CH_3COOH. Параллельно ведут контрольный опыт с 1 каплей воды. Обе пробирки нагревают до появления розовой окраски в р-ре контрольного опыта. Желтокоричневая окраска или появление коричневого осадка указывают на наличие **I**. Открывают: 0,5 γ морина, резорцина, 1 γ 1-нафтола, 5 γ эллаговой к-ты,

хромотроповой к-ты, 1,4-нафтолсульфокислоты и 20 γ сульфосалициловой к-ты. Положительные результаты дают: 2-нафтол, пирогаллол, гидрохинон, пирокатехиндисульфокислота, *n*-оксидифенил, *o*-оксидифенил, адреналин, галловая к-та, тропеолин-0, морфин, тимол, арбутин, 2,4-диоксибензальдегид, *o*-оксиацетофенон, стоварсол (ацетарсон) и эвгенол. Наличие свободных аминогрупп мешает. Для открытия **II**, **III**, **IV** 1 каплю пробы обрабатывают в микропробирке 1 каплей 10%-ного р-ра $NaNO_2$ и 1 каплей HCl (1 : 1). Через 30—60 сек. добавляют 1 каплю 10 н. NaOH и твердую $CO(NH_2)_2$. Смесь встряхивают, вносят 1 каплю 0,1%-ного спирт. р-ра 1-нафтола и при нагревании наблюдают красную или оранжевую окраску. Открывают 0,1 γ фенилмочевины, 0,5 γ ацетанилида, ацетилфенетидина, 1 γ *n*-ацетиламинофенола, ацетиларсаниловой к-ты, ацетилсульфотиазола, 3 γ фенилуретана и 5 γ 3-уреидоизоникотиновой к-ты. Положительные результаты дают ацетилнафталид, стоварсол и монотолуилмочевина. Для открытия **V** пробу помещают в аппарат для улавливания газов в висячих каплях р-ра реактива (Spot Tests, 4 th ed., vol. II, 1954, p. 135, 284, 299); в качестве реактива употребляют р-р 5 *г* NaOCOH и 6 *г* NaOH в 100 *мл* воды. Смесь реактива и исследуемого р-ра выпаривают досуха, остаток нагревают до начала обугливания (30—60 сек.), охлаждают, подкисляют H_2SO_4 и добавляют 1 каплю р-ра $Fe[Fe(CN)_6]$, полученного из 0,08 *г* $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ и 0,1 *г* $K_3[Fe(CN)_6]$ в 100 *мл* воды + H_2SO_4. Синяя окраска висячей капли указывает на присутствие **V**. Открывают: 0,25 γ таурина (2-аминоэтансульфокислоты), 1 γ диоксинафталиндисульфокислоты (1,8, 3,6), нафтиламиндисульфокислоты (2,3,6), сульфаниловой к-ты, 2,5 γ нафтолсульфокислоты (1,4; 1,5; 2,6;), нафтолдисульфокислоты (2,6,8), нафтиламинсульфокислоты (1,3; 2,6) и 5 γ диоксинафталинсульфокислоты (2,3,6). Положительные результаты дает Н-к-та, сульфосалициловая к-та, конго красный, тартразин, сульфопиридин, сульфометазин, сульфонал и трионал. Для открытия **J** пробу в микропробирке обрабатывают 1 каплей 5%-ного р-ра KBr, насыщ. Br_2. Смесь нагревают, охлаждают, добавляют твердую сульфосалициловую к-ту до обесцвечивания, затем 1 каплю воды и встряхивают. Вводят 1 каплю 5%-ного р-ра KJ, содержащего 5% индикатора тиодена. Синяя окраска указывает на присутствие J. Открывают: 0,05 γ иодистого метила, 7-иод-5-сульфокислоту 8-оксихинолина, 0,1 γ иодоформа, 0,5 γ эритрозина, дииодтирозина и 1 γ 4-иодминдальной к-ты, иодацетанилида и *n*-иоданилина. Н. М.

26003. К микроопределению углерода и водорода. Никель как восстановитель окислов азота. Кайнц, Шёллер (Beitrag zur Mikro-C-H-Analyse: Nickel als Reduktionsmittel fur Stickoxyde. Kainz Gerald, Schöller Ferdinand), Z. analyt. Chem., 1955, **148**, № 1, 6—9 (нем.)

Преимущества Ni в качестве восстановителя по сравнению с Cu заключаются: 1) в простоте приготовления, 2) легкости регенерации, 3) незначительной спекаемости. Рекомендуется применять Ni в качестве восстановителя окислов азота при анализе органич. азотсодержащих соединений. Нагревают $Ni(NO_3)_2$ в фарфоровой чашке до выделения окислов азота, оставшуюся NiO измельчают, восстанавливают NiO до Ni при т-ре 300°, пропуская H_2 под давлением. Получают губчатый Ni, который дробят, отбирают зерна размером 0,3—0,5 *мм*, загружают этими зернами трубку слоем 7 *см* и проводят 15—20 анализов, после чего регенерируют NiO по вышеописанному способу. Вследствие высокой т-ры плавления спекаемость полученного губчатого Ni незначительна и анализ можно вести при 500°. Г. К.

26004. Микроопределение органического азота. Конференция по микроанализу. Париж, 28 мая 1953 г. Мартен [Microdosage de l'azote organique. (Journée de la microanalyse, Paris 28, mai 1953). Martin F.], Bull. Soc. chim. France, 1953, № 11—12, С 65—С 70 (франц.)

Изучены методы микроопределения N для применения их в лаборатории микроанализа. В методе Ван-Слайка для определения N аминогруппы модифицированы измерительная бюретка и пипетка Гемпеля, что дает возможность проводить анализ почти автоматически. На налаженном аппарате анализ 5 *мл* пробы, содержащей 0,1 *мг* N аминогруппы, ведут ~20 мин. с погрешностью ±0,0005 *мг*. При определении ⩾0,1% монометиламина в 100—200 *мг* диметиламина точность удовлетворительная. Для восстановления нитрогруппы предложен $TiCl_3$. Р-ция может быть использована как микро- или полумикроаналитич. метод. Процесс ведут в атмосфере N_2 в спец. установке для объемного титрования. Указывается возможность применения этого метода для микроопределения N в других органич. соединениях. Детально описана систематически работающая лабораторная установка для определения N по Дюма, с применением гильз и спец. пробирки, дающих возможность не демонтировать трубку и не отсоединять азотометр после каждого определения. Л. Р.

26005. Микроопределение галоидов в органических соединениях. Конференция по микроанализу, Париж, 28 мая, 1953 г. Леви [Microdosage des halogènes dans les composés organiques. (Journée de la microanalyse, Paris, mai 1953), Lévy Roger], Bull. Soc. chim. France, 1953, № 11—12, С 77 — С 91 (франц.)

Обзор. Библ. 100 назв. Л. Р.

26006. Количественное определение галогенов в органических соединениях путем сплавления с калием. Маэдзава (アルカリ融解法による有機ハロゲンの定量．前澤衛)，有機合成化學協會誌, Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem. Japan, 1955, **13**, № 9, 430—433 (япон.)

Обзор. Библ. 5 назв. А. Б.

26007. К определению фосфора в органических фосфатах. Убальдини, Капицци-Майтан (Contributo al dosaggio del fosforo nei fosfati organici. Ubaldini I., Capizzi Maitan F.), Chimica e industria, 1955, **37**, № 11, 871—873 (итал.; рез. франц., англ., нем.)

Малолетучие органич. фосфаты окисляют нагреванием с 70%-ной $HClO_4$ и концентрированной HNO_3 при 215—230° или прокаливанием со смесью Эшке. В хлорнокислом р-ре ион PO_4^{3-} определяют аргентометрически в присутствии гликоколла. При сухом методе окисления ион PO_4^{3-} лучше всего осаждать в виде $MgNH_4PO_4$. В. С.

26008. Определение следов серы в органических соединениях. Метод с вертикальной печью. Хьюди, Мэр (Determination of traces of sulfur in organic compounds. Vertical furnace method. Hudy J. A., Mair R. D.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 5, 802—805 (англ.)

Образец с т. кип. 80—200° подают из 50-*мл* бюретки со скоростью 20—30 капель в 1 мин. в вертикальную кварцевую трубку, нагретую до 800—850°. В течение 4 часа сжигают 20—30 *мл* образца. Окислы серы поглощают 3%-ным р-ром H_2O_2, который по окончании сожжения выпаривают до 25 *мл* с Pt-сеткой в качестве катализатора. Определение кол-ва SO_4^{2-} ведут кондуктометрич. методом (Polsky, Anal. Chem., 1947, 19, 657). Кварцевую трубку для сожжения с внешним диам. 31 *мм* с сферич. расширением в верхней части

последовательно заполняют слоем 51 *мм* из кусочков прокаленного кварца (размером 9,5—12,7 *мм*), затем слоем 203,2 *мм* из катализатора V_2O_5, осажденного на гранулированной Al_2O_3, и еще одним слоем 51 *мм* из кусочков прокаленного кварца. Метод проверен на терпеновых углеводородах и других образцах. Твердые образцы, растворяют в высококипящих р-рителях. Метод применим для определения 1—100 γ S; погрешность 1—2 γ. Н. С.

26009. Микроопределение первичных аминогрупп в алифатических и ароматических соединениях, в аминокислотах и пептидах, а также в амидах карбоновых и сульфоновых кислот. Кайнц (Mikrobestimmung primärer Aminogruppen in aliphatischen nnd aromatischen Verbindungen, in Aminosäuren und Peptiden, sowie in Carbonsäureamiden und Sulfonsäureamiden. Kainz Gerald), Mikrochim. acta, 1953, № 4, 349—365 (нем.; рез. франц.; англ.)

Метод определения аминогрупп с помощью HNO_2 усовершенствован и применен для определения всех первичных аминогрупп вне зависимости от типа связи (амиды карбоновых и сульфоновых к-т, ароматич. амины) за счет осуществления р-ции при нагревании. При этом р-ция вместо нескольких часов продолжается 20—40 мин. Разработана простая аппаратура, пользуясь которой процесс дезаминирования можно проследить непосредственно с помощью азотометра. В том случае, когда анализируемое в-во содержит активную метиленовую группу, реагирующую с аминогруппой с образованием изонитрозосоединения, к дезаминирующему р-ру прибавляют иодид. Вторичных р-ций при нагревании не наблюдается. Л. Р.

26010. Микрохимическое открытие характеристических функциональных групп в стероидах. Боковые цепи. Акселрод (Microchemical detection of charactcristic functional groups in steroids. Side chains. Axelrod Leonard R.), Analyt. Chem. 1955, **27**, № 8, 1308—1311 (англ.)

Для открытия функциональных групп стероидов (I) при хроматографии на бумаге на полоску бумаги (7,62 × 2,54 *см*) ватман № 1 с гладкой стороны наносят микропипеткой р-р, содержащий 15 γ I. Р-ритель испаряют в токе N_2. Диаметр пятна 0,7 *см*. Полоску бумаги с I погружают в р-р реактива, вынимают, помещают на стеклянную пластинку и сушат, помещая последнюю на нагретую поверхность. В качестве реактивов употребляют: 3%-ный р-р HJO_4 в смеси CH_3OH-H_2O (1 : 1), 0,4%-ный р-р CrO_3 в 90%-ной CH_3COOH, насыщ. р-р $Pb(C_2H_3O_2)_4$ в смеси лед. CH_3COOH-$(CH_3CO)_2O$ (19 : 1), 0,2%-ный р-р CrO_3 в $(CH_3CO)_2O$, 1%-ный р-р изопропилата Al в смеси толуол-циклогексанон (1 : 1), 1—2%-ная суспензия гидрида Li-Al в абс. эфире, 0,2%-ный р-р хлористого трифенилтетразолия, смешанный (1 : 1) перед употреблением с 3,5 н. NaOH, смесь (2 : 1) 1%-ного р-ра *м*-динитробензола в CH_3OH и 15%-ного водн. р-ра KOH. Пользуясь указанными реактивами и подсушивая полоску бумаги после погружения в реактивы на стеклянной пластинке, по окраске полоски идентифицируют боковые цепи I 1—9. Для изучения строения боковых цепей ряда I потребовалось ≤60 γ в-ва. Н. М.

26011. Перемещение нитрогруппы при определении нитрофенолов и нитроанилинов по методу Коппешаара. Джонсон, Мак-Набб, Уагнер (Displacement of the nitro group during determination of nitrophenols and nitroanilines by the Koppeschaar method. Johnson Leroy D., McNabb Wallace M., Wagner E. C.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 9, 1494—1498 (англ.)

Ввиду того, что при определении 2,4-динитрофенола (I) и пикриновой к-ты (II) в смесях по методу Коппешаара было установлено, что II связывает бром и происходит перемещение NO_2-группы, разработан метод, основанный на определении суммы I + II, затем I и вычислении содержания II по разности. Для определения общего содержания I и II пробу растворяют приливанием из бюретки небольшого избытка 0,1 н. NaOH (стандартизуют по 99,95%-ной II, индикатор фенолфталеин), приливают из бюретки небольшой избыток 0,1 н. к-ты и оттитровывают 0,1 н. щелочью (по фенолфталеину). К оттитрованному р-ру добавляют 25 *мл* 0,1 н. р-ра Коппешаара (содержит 50,0 *г/л* KBr и 2,8 *г/л* $KBrO_3$), 5 *мл* конц. HCl, закрывают колбу (или запаивают ампулу), оставляют в темноте на ~30 мин. (20—25°). Кол-во связанного брома определяют обычным путем, добавляя 5 *мл* 40%-ного р-ра KJ и оттитровывая эквивалентное Br_2 кол-во J_2 0,1 н. $Na_2S_2O_3$ (5 *мл* 1%-ного р-ра крахмала приливают вблизи конечной точки). При работе с ампулой последнюю раздавливают в 150 *мл* 10%-ного р-ра KJ. Параллельно ведут контрольный опыт. Метод дает удовлетворительные результаты для смесей, содержащих, по крайней мере, 25% динитрофенола. А. З.

26012. Хроматографирование на бумаге пиридин- и пиперидинкарбоновых кислот. Хьюм (The paper-chromatography of the pyridine- and piperidine-carboxylic acids. Hulme A. C.), J. Exptl. Bot., 1955, **6**, № 17, 153—155 (англ.)

Хроматографирование промышленных препаратов пиколиновой, никотиновой и изоникотиновой к-т (пиридинкарбоновых к-т) и синтетич. пипеколиновой, нипекотиновой и изонипекотиновой к-т (пиперидинкарбоновые к-ты) проводили, пользуясь тремя р-рителями: *н*-C_4H_9OH-CH_3COOH-H_2O (4 : 1 : 5); 2) C_9H_7OH-NH_4OH (уд. в. 0,88)-H_2O (60 : 30 : 10); 3) *н*-C_4H_9OH-пиридин-H_2O (1 : 1 : 1). На бумагу ватман № 1, на расстоянии 8 *см* от линии края, наносили 5 *мл* р-ра, содержащего 3 *мг/мл* к-т и хроматографировали нисходящим методом при 20°. Хроматограмму высушивали в печи с быстрой циркуляцией воздуха при 100°; для опрыскивания употребляли: 0,1%-ный р-р нингидрина в смеси C_2H_5OH-C_4H_9OH (1 : 1), содержащей 0,02% $SnCl_2$ (I); 0,2%-ный р-р изатина в C_4H_9OH, содержащем 4% CH_3COOH (II); слабощел. 0,5%-ный р-р бромфенолового синего в 50%-ном спирте; последний р-р служил для обнаружения пиридинкарбоновых к-т. После опрыскивания р-рами I и II бумагу просушивали в течение 5 мин. при 110°. Приведена таблица значений R_f, R_M и ΔR_M для всех использованных р-рителей; пиперидинкарбоновые к-ты после опрыскивания р-ром нингидрина показывали яркокрасную флуоресценцию в УФ-свете; при опрыскивании р-ром изатина эти к-ты показывали при солнечном освещении голубовато-зеленую окраску. Все к-ты дают четкие круглые пятна при употреблении щел. проявителей. Поведение пиридинкарбоновых к-т характеризуется некоторыми аномалиями, объясняемыми ненасыщ. пиридинового кольца. Ю. М.

26013. Открытие антипирина и α-нафтиламина. Фейгль, Нету, Силва (Detection of antipyrine and 1-naphthylamine. Feigl Fritz, Neto Cl. Costa, Silva E.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 8, 1319—1320 (англ.)

При конденсации хлоргидрата α-нафтиламина (I) в р-ре CH_3COOH с нитрозоантипирином (II) образуется фиолетовый азокраситель. Избыток HNO_2 разрушают путем добавления NaN_3 к кислому р-ру. Смешивают 1 каплю исследуемого р-ра, 1 каплю лед. CH_3COOH и 1 каплю 5%-ного р-ра $NaNO_2$, встряхивают 5 мин., добавляют щепотку NaN_3; после прекращения выделения N_2O и N_2 добавляют несколько *мг* кристаллич. I, нагревают 1—2 мин. Появление фиолетовой окраски указывает на присутствие в р-ре анти-

пирина (III). Открываемый минимум 2,0 γ III; предельное разбавление 1 : 25000. I также открывают по р-ции образования фиолетового азокрасителя. Эта р-ция замедляется или прекращается в зависимости от содержания свободной к-ты. Введение CH_3COONa восстанавливает способность I к конденсации с II. Смешивают 1 каплю испытуемого р-ра в CH_3COOH и 1 каплю реактива (1 *г* III растворяют в 20 *мл* разб. CH_3COOH (1 : 1), добавляют 0,6 *г* $NaNO_2$, через 10 мин. встряхивают, вводят 0,5 *г* NaN_3 и разбавляют р-р разб. CH_3COOH (1 : 1) до 150 *мл*; р-р годен несколько дней), нагревают 1-2 мин. и наблюдают за появлением фиолетовой окраски. Открываемый минимум 0,5 γ I, предельное разбавление 1 : 100 000. β-Нафтиламин не мешает. Ацетат анилина реагирует с II с образованием фиолетового азокрасителя, хлоргидрат и другие неорганич. соли $C_6H_5NH_2$ с II не реагируют. Описанный метод открытия III является частным случаем метода открытия ароматич. соединений, образующих С-нитрозопроизводные. Л. Ч.

26014. Новые реакции ванилина. Перес-Роура (Nuevas reacciones de la vainillina. Perez Roura Nedy Esmeralda), Rev. Asoc. bioquím. argentina, 1954, **19**, № 95, 227—233 (исп.)

Для идентификации ванилина (I) предложена микроскопич. р-ция, основанная на применении реактива Цвиккера. По одному из вариантов к 1 капле 10%-ного р-ра $CuSO_4$ прибавляют 1 каплю пиридина и кристаллик или каплю р-ра исследуемого в-ва; по другому варианту 1 каплю р-ра $CuSO_4$ смешивают с исследуемым в-вом и смесь подвергают действию паров пиридина. В присутствии I образуются характерные кристаллы янтарного цвета. Другие соединения, имеющие такие же функциональные группы (резорцин, гидрохинон, пирогаллол, флороглюцин, метиловый эфир салициловой к-ты, орсин, гваякол, фенацетин, пиперонал и т. д.) дают отрицательную р-цию. При замене Cu^{2+} в реактиве Цвиккера другими катионами (Ni^{2+}, Co^{2+}, Ag^+, Hg^+, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}) и пиридина аммиаком получены реактивы, пригодные для микроскопич. идентификации I, а также метилпротокатехового альдегида. Приведены микрофотографии кристаллов и таблица с указанием реактива и цвета получаемых кристаллов. Э. Г.

26015. Исследования гидроксамовых кислот. IV. Колориметрическое микроопределение оксимов. Оксимное число. Вонеш, Гуаньини (Estudios sobre acidos hidroxámicos IV. Microdeterminacion colorimétrica de oximas. Numero de oxima. Vonesch Eugenio E., Guagnini Omar A.), An. Asoc. quím. argentina, 1955, **43**, № 1, 62—66 (исп., рез. англ.)

Предложен микрометод фотоколориметрич. определения различных оксимов, основанный на превращении образующегося при их гидролизе гидроксиламина в формгидроксамат Fe(3+). 0,1—1 *мл* исследуемого р-ра помещают в пробирку с 0,2 *мл* 2%-ного р-ра H_2SO_4 и 1 *мл* воды и нагревают на водяной бане до кипения 15—20 мин. Охлаждают, прибавляют 0,5 *мл* 40%-ного нейтр. р-ра HCHO и 2,5 *мл* 1%-ного р-ра $Fe_2(NH_4)_2(SO_4)_4 24H_2O$, подкисленного H_2SO_4, переносят в градуированную пробирку и дополняют водой до 10 *мл*. При появлении мути перед добавлением воды приливают 1 *мл* C_2H_5OH. Переносят в колориметрич. пробирку, добавляют 50—100 *мг* $(NH_4)_2S_2O_8$, перемешивают и через 10 мин. фотоколориметрируют в фотоколориметре Эвелин с фильтром 515. Метод применим в пределах 200—4000 γ оксима; погрешность <1 %. Введено понятие «оксимного числа», под которым подразумевают кол-во гидроксиламина, выделяющегося при гидролизе из навески 1 *мг*. Сообщение III см. РЖХим, 1955, 37601. Б. А.

26016. Спектрофотометрическое определение эфиров и ангидридов реакцией образования гидроксамовых кислот. Годду, Ле-Бланк, Райт (Spectrophotometric determination of esters and anhydrides by hydroxamic acid reaction. Goddu R. F., LeBlanc N. F., Wright C. M.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 8, 1251—1255 (англ.)

Метод основан на изучении спектров поглощения р-ров внутрикомплексного соединения Fe^{3+} с гидроксамовой к-той, полученной взаимодействием $NH_2OH \cdot HCl$ с эфирами и ангидридами к-т. К 5 *мл* 0,01—0,001 *M* р-ра эфира добавляют 3 *мл* р-ра, полученного смешением (1 : 1) 12,5%-ного р-ра $NH_2OH \cdot HCl$ и 12,5%-ного р-ра NaOH в CH_3OH. Смесь кипятят 5 мин. с обратным холодильником, разбавляют до 50 *мл* р-ром $Fe(ClO_4)_3$, содержащим 5,7 ммоля Fe^{3+} и 0,16 *M* $HClO_4$ и встряхивают. Через несколько минут измеряют поглощение в спектрофотометре или колориметре. Погрешность определения эфира или ангидрида ±2%. Результаты, полученные при работе со смесями эфиров и ангидридов, менее точны. Максимум поглощения для комплекса Fe^{3+} с гидроксамовой к-той, полученной из ароматич. эфиров, лежит при 550—560 *mμ*. Приведены максимумы поглощения и показатели молярного поглощения 20 различных эфиров. К-ты, большинство амидов и нитрилы не мешают. Н. М.

26017. Количественное определение 1,2-дихлорэтана. Сообщение I. Тришин Ф. И., Малеева Е. Г., Скорнякова Н. С., Тр. Одесск. технол. ин-та, 1955, вып. 5, 103—111

Исследовалось колич. определение 1,2-дихлорэтана (I) путем восстановления при действии металлич. Na (II) в этиловом, изобутиловом, изоамиловом спиртах и этиленгликоле. Произведено определение I в уксуснокислой среде действием Ca и Mg, а также при помощи спирт. р-ра KOH (III) и каталитич. гидрированием на скелетном Ni-катализаторе в присутствии спирт. р-ра III и в условиях действия II на спирты. Опыты показали, что действием р-ра щелочи или алкоголята во всех спиртах при нагревании происходит отщепление хлора (IV) от I; чем выше т-ра кипения спирта, тем больше процент отщепившегося IV, но полного отщепления IV не удалось достигнуть даже при 10-часовом кипячении. При действии II в условиях образования алкоголята отщепление IV от I происходит быстрее, чем при действии р-ра щелочи. Гидрирование I в присутствии скелетного Ni-катализатора проходит быстрее при воздействии водорода, получаемого действием II на спирт, чем при воздействии молекулярного водорода, и является наиболее быстрым методом определения IV в I (95% IV через 20 мин.); увеличение продолжительности опыта не улучшает результаты. В. К.

26018. Новый реактив для опрыскивания при хроматографировании на бумаге барбитуратов. Ельт, Леппянен, Тамминен (A new spray reagent for paper chromatography of barbiturates. Hjelt E., Leppänen K., Tamminen V.), Analyst, 1955, **80**, № 954, 706—707 (англ.)

Барбитураты (I) были разделены методом восходящей хроматографии на бумаге ватман № 1; в качестве проявителя использована смесь *н*-C_4H_9OH-$C_5H_{11}OH$-NH_4OH. Бумагу помещают в атмосферу р-рителя на 6—18 час. Затем хроматограмму высушивают и опрыскивают 1%-ным р-ром $Co(NO_3)_2$ в абс. C_2H_5OH, снова сушат и выдерживают в парах NH_3. При ~50 γ I пятна имеют красно-фиолетовую окраску. При меньшем содержании I хроматограммы опрыскивают р-ром, содержащим 200 *мг* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$; 2 *мл* пиридина, 20 *мг* хинина на 100 *мл* воды, сушат и выдерживают в парах HCl, а затем изучают в УФ-свете. При хроматографировании при 22° значения R_f следующие:

барбитол 0,33; фенобарбитол 0,42; диал 0,49; фанодорм 0,57; эвипал 0,71; амитал 0,80; нембутал 0,80, пентотал 0,83. Т. Б.

26019. Качественный анализ поверхностноактивных веществ. Рид, Олстон, Янг (The qualitative analysis of surface-active agents. Reid V. W., Alston T., Young B. W.), Analyst, 1955, **80**, № 954, 682—689 (англ.)

Поверхностноактивные в-ва идентифицируют по спектрам поглощения в УФ-области. Сняты спектры поглощения ~100 в-в; последние разделены на несколько типов по обнаруживаемым максимумам (или минимумам) поглощения (приведены спектры поглощения, указаны области максим. поглощения). А. З.

26020. Электрофорез на бумаге смеси сахарина и дульцина. Кастильони (Papierelektrophorese von Saccharin-Dulcinmischungen. Castiglioni Angelo), Z. analyt. Chem., 1955, **148**, № 2, 98—99 (нем.)

На полоску бумаги 5 × 34 *см* ватман № 1, предварительно смоченную 10%-ной CH_3COOH и высушенную, наносят небольшое кол-во анализируемого р-ра, содержащего ~20—30 γ каждого компонента. Электрофореза ведут в течение 2 час. при плотности тока 0,4 *ма* на 1 *см* ширины полоски. Затем бумагу высушивают. Для обнаружения дульцина бумагу опрыскивают смесью конц. HNO_3-ацетон. (1 : 4) (желтое пятно на линии старта). HNO_3 нейтрализуют выдерживанием бумаги в парах NH_3, затем бумагу опрыскивают для обнаружения сахарина 0,1%-ным р-ром α-нафтиламина в 95%-ном спирте, содержащем 3—4 капли насыщ. водн. р-ра ацетата меди и 2—3 капли лед. CH_3COOH (сиренево-синее пятно на расстоянии ~10 *см* от линии старта). Т. Б.

26021. Аргентометрический метод определения α-нафтилтиомочевины. Берал (Stabilirea metodei de dozare argentimetrică a α-naftiltioureei. Beral H.), Farmacia, 1955, **3**, № 1, 59—60 (рум.; рез. русс., франц.)

Навеску анализируемого в-ва 0,15—0,2 *г* растворяют в ацетоне, прибавляют 10 *мл* разб. р-ра NH_4OH и нагревают до кипения. Охлаждают, добавляют 30 *мл* 0,1 н. $AgNO_3$, фильтруют, подкисляют фильтрат HNO_3 и оттитровывают избыток $AgNO_3$ 0,1 н. р-ром KSCN в присутствии квасцов. 1 *мл* 0,1 н. $AgNO_3$ эквивалентен 0,0101 *г* α-нафтилтиомочевины. Т. Л.

26022. Колориметрическое определение фрамицетина. Пено, Сана, Андреэтти, Ферде (Dosage colorimétrique de la framycétine. Pénau H., Saïas E., Andreetti C. m-me, Ferdet J.), Ann. pharmac. franç., 1953, **11**, № 6, 431—438 (франц.)

Фрамицетин (I), антибиотик основного характера, извлекаемый из культуры Streptomyces lavandulae, не имеет функциональных групп, пригодных для количеств. определения. При изучении продуктов кислотного гидролиза I посредством хроматографии на бумаге выделено два продукта: А — не дающий р-ции на первичные амины, и Б — дающий р-ции на первичные амины и цветные р-ции, характерные для сахаров, и восстанавливающий р-р $AgNO_3$. Б изучен как объект для колориметрич. определения I; обоснованы условия, обеспечивающие развитие устойчивой окраски с $\lambda_{макс}$ 540 *мμ*. Результаты колориметрич. определения I совпадают с показателями бактериологич. испытаний. В пробирки с притертыми пробками наливают по 1 *мл* р-ра, содержащего 40—1200 γ основания I; прибавляют по 2 *мл* 4 н. HCl, закрывают пробирки и помещают на 1 час в кипящую водяную баню. Охлаждают в ледяной воде, добавляют по 2 *мл* 4 н. Na_2CO_3, пробирки встряхивают в течение нескольких минут для удаления CO_2 и приливают по 2 *мл* 2%-ного р-ра ацетилацетона в 4 н. р-ре Na_2CO_3. По окончании выделения газа открытые пробирки погружают в кипящую водяную ванну, через 30 сек. закрывают их пробками и оставляют на час. Затем закрытые пробирки охлаждают в ледяной воде, приливают в каждую по 10 *мл* абс. C_2H_5OH (выпадает избыток Na_2CO_3) и медленно вводят по 3 *мл* реактива Эрлиха; появляется розовая окраска. Пробирки закрывают, выдерживают 1 час при 37° и измеряют оптич. плотность при 540 *мμ*, употребляя для сравнения р-р контрольного опыта. Закон Бера выполняется при ⩽1500 γ/*мл* I. При анализе относительно чистых образцов I при контрольном опыте вместо р-ра антибиотика употребляют 1 *мл* воды. При анализе других образцов I, содержащих примеси, взаимодействующие с реактивом Эрлиха до гидролиза, при контрольном опыте берут 1 *мл* исходного р-ра, прибавляют к нему 2 *мл* 4 н. HCl, немедленно вводят 2 *мл* 4 н. Na_2CO_3 и 2 *мл* 2%-ного раствора ацетилацетона в 4 н. растворе Na_2CO_3; далее обработку ведут, как описано выше. М. С.

26023. Цериметрическое определение сахара. Форист, Спек (Ceriometric determination of sugars. Forist A. A., Speck J. C., Jr), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 7, 1166 (англ.)

Предложены два способа колич. полумикроопределения сахара при помощи окисления перхлоратом церия. 1. К 18—36 *мг* сахара в водн. р-ре (⩽5 *мл*) добавляют 20 *мл* 0,28 н. $Ce(ClO_4)_4$. После окисления при т-ре 25° в течение 1 часа к смеси добавляют 25 *мл* 0,18 н. р-ра $Na_2C_2O_4$ в 1 *М* $HClO_4$. Избыток $C_2O_4^{2-}$ оттитровывают при помощи 0,03 н. $Ce(ClO_4)_4$ с нитроферроином в качестве индикатора (0,025 *М* р-р). 2. К 15—21 *мг* сахара в водн. р-ре (⩽5 *мл*) добавляют 10 *мл* 0,28 н. $Ce(ClO_4)_4$. После окисления в указанных условиях добавляют 2 капли 0,01 *М* р-ра осмиевой к-ты в 0,1 *М* H_2SO_4 и 15 *мл* 0,13 н. р-ра арсенита натрия. Избыток арсенита оттитровывают при помощи 0,01 н. $Ce(ClO_4)_4$ в присутствии нитроферроина. Р-р $Ce(ClO_4)_4$ стандартизуют по оксалату или арсениту натрия. Расчеты основаны на предположении, что для окисления 1 моля альдозы расходуется $2n$ эквивалента церата, где n — число атомов С в молекуле. Для окисления *dl*-глицерилового альдегида потребовалось 4 часа. Оба описанных метода дают достаточно точные результаты. Б. Ш.

26024. Применение 1,2-нафтохинона-4-сульфоната для определений этиленимина и первичных аминов. Розенблатт, Глинка, Эпстейн (Use of 1,2-napthoquinone-4-sulfonate for the estimation of ethylenimine and primary amines. Rosenblatt David H., Hlinka Peter, Epstein Joseph), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 8, 1290—1293 (англ.)

Разбавленные р-ры этиленимина или *н*-бутиламина реагируют с 1,2-нафтохинон-4-сульфонатом при pH 10,3 с образованием красноватого красителя, экстрагируемого $CHCl_3$. Определение указанных аминов в смесях осуществляют измерением оптич. плотности соответственно при 420 и 450 *мμ*. Этаноламин, который может находиться в р-ре этиленимина как продукт гидролиза, также образует красноватый краситель, но не экстрагируется $CHCl_3$ из водн. р-ра. Краситель, образующийся из этаноламина, экстрагируют с изо-$C_5H_{11}OH$ и определяют измерением оптич. плотности при 420 *мμ*. Опыты показали, что аммиак образует с сульфонатом нафтохинона краситель, который не экстрагируется $CHCl_3$, в то время как четвертичные аммониевые соединения, *трет*-амины (включая N-алкилэтиленимины), *втор*-амины с пространственными затруднениями и амиды карбоновых к-т не реагируют с реактивом. Реактив (К-соль 1,2-нафтохинон-4-суль-

фокислоты) не экстрагируется $CHCl_3$, изо-$C_5H_{11}OH$, CCl_4, ксилолом, *н*-C_4H_9OH, этилацетатом, трибутилфосфатом, $C_6H_3Cl_3$, C_6H_5Br и три-*о*-крезилфосфатом. Определение проводят в спектрофотометре Бекмана с 1-*см* кварцевой кюветой; pH измеряют потенциометром Бекмана. Для определения этиленимина 50 *мл* р-ра смешивают с 10 *мл* хинонового реактива (0,138 *г* K-соли в 100 *мл* воды) и 1 *мл* фосфатного буферного р-ра. Через 1 мин. добавляют 10 *мл* $CHCl_3$ и перемешивают 5 мин. После разделения фаз хлороформный р-р переносят в кювету, оптич. плотность измеряют, употребляя в качестве р-ра сравнения $CHCl_3$; калибровочную кривую строят по р-рам этиленимина различной конц-ии. Определение *н*-бутиламина сходно с вышеописанным, но продолжительность р-ции составляет 20 мин. Для определения этаноламина 50 *мл* р-ра смешивают с 10 *мл* реактива и 1 *мл* фосфатного буферного раствора. Через 20 мин. добавляют 15 *мл* *изо*-$C_5H_{11}OH$ и перемешивают 5 мин. После разделения фаз спирт. слой декантируют, центрифугируют и спектрофотометрируют. Метод рекомендован для определения следов амина в воздухе. В. Ш.

26025. **Определение олефинов при помощи иодных комплексов. Метод спектрофотометрии в ультрафиолетовой области. Лонг, Ньюзил** (Determination of olefins by means of iodine complexes. Ultraviolet absorption method. Long Donald R., Nouzil Richard W.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 7, 1110—1114 (англ.)

Описан способ распознавания типов алкилзамещенных олефинов (I) по УФ-спектрам обратимых комплексов с J_2. I (0,05 *моль/л*) и J_2 (0,002 *моль/л*) растворяют в очищ. изооктане (II) и регистрируют спектр поглощения в УФ-области в пределах 400—250 *мμ*, пользуясь кварцевой 1-*см* кюветой спектрометра Кери. Измерения ведут немедленно после смешивания р-ров для предотвращения каталитич. влияния света на образование дииодсоединений. Для того, чтобы оптич. плотность р-ра комплекса была в пределах 0,3—1,0, конц-ию I изменяют в пределах 0,03—0,1 *моль/л*. Для указанного интервала конц-ий оптич. плотность р-ра пропорциональна произведению конц-ий I и J_2. Для построения калибровочной кривой рекомендуется пользоваться стандартными образцами I с конц-ией ~0,1 *моль/л* в II. Необходимо вводить поправку на фон за счет не вошедшего в комплекс J_2; для этой цели 5 *мл* реактива J_2 (0,1 *г* J_2 в 100 *мл* р-ра в II) добавляют к 5 *мл* II и измеряют оптич. плотность при $25 \pm 1°$. Для определения уд. поглощения, характерного для каждого типа I, проводят измерения при длине волны максим. поглощения: $RCH = CH_2$ 275 *мμ*; $R_2C = CH_2$ 290—295 *мμ*; $RCH = CHR$ 295—300 *мμ*; $R_2C = CHR$ 317 *мμ*; $R_2C = CR_2$ 337 *мμ*. Циклопентен и циклогексен ведут себя подобно *цис*-форме соответствующего I типа $RCH = CHR$ с открытой цепью. Величину кажущегося молекулярного поглощения, достаточно постоянную для данного типа I, вычисляют по ф-ле: $\varepsilon' = A_c/(C_1)\cdot[C_0]$, где A_c — оптич. плотность при $\lambda_{макс}$ с поправкой на фон для J_2; (C_1) — конц-ия J_2 в конечном р-ре (в *г/л*); $[C_0]$ — конц-ия I в конечном р-ре (в *молях/л*). Для обычного колич. анализа следует определять величину поглощения из расчета на вес: $a^1 = A_c/(C_1)(C_0)$, где (C_0) — конц-ия р-ра I в конечном р-ре (в *г/л*). Метод сравнительно прост и применим для анализа всех типов I, в частности, три- и тетразамещ. I. Обсуждается образование иодных комплексов, фотохим. влияние света на р-ры иодноолефиновых комплексов, влияние молекулярной структуры и применения описанного метода. Для указанных выше типов I и длин волн ε' соответственно 12, 25 для цис. и транс — 19 и 11, 27, 23. Б. Ш.

26026. **Спектрофотометрическое определение глиоксаль-*бис* (2,4-динитрофенилгидразона), производного гликолевого альдегида. Банкс, Вон, Маршалл** (Spectrophotometric determination of glyoxal bis (2,4-dinitrophenylhydrazone), a derivative of glycolaldehyde. Banks Tazewell, Vaughn Clarence, Marshall Lawrence M.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 8, 1348—1349 (англ.)

Ввиду возможного присутствия гликолевого альдегида (I) в качестве промежуточного продукта при энзиматич. окислении углеводов в некоторых животных тканях произведено спектрофотометрич. изучение глиоксаль-*бис* (2,4-динитрофенилгидразона (II), производного I. В качестве р-рителя применяли подщелоченный ацетон. Исследовали I двух сортов — технич. и синтетич. Для получения II из технич. продукта I растворяли в воде (~0,2%-ный р-р) и добавляли избыток 2,4-динитрофенилгидразина (III) в 1 н. HCl. Продукт после 4 перекристаллизаций плавился с разложением при 280—295° (аутентичный продукт плавится при 290—300°). II из синтетич. I получали обработкой 100 *мг* серина 2,5 *мл* р-ра NaClO в течение ~2 мин.; превышение кол-ва NaClO уменьшает выход I. Смесь нейтрализовали добавлением по каплям конц. HCl, р-ритель выпаривали в эксикаторе над NaOH и P_2O_5. Сухой остаток растворяли в воде и обрабатывали III, как описано выше. Оптич. плотность р-ров при 5—45 γ II подчиняется закону Бера, стабильна при 600 *мμ* в течение 25 мин., стандартная погрешность 0,002. Спектры поглощения р-ра II в смеси 5 *мл* 1 н. NaOH и 95 *мл* ацетона, полученного из технич. и синтетич. I, практически совпадают. Р-цией с α-нафторезорцином установлено, что продукт, получаемый синтетически, является I, а не глиоксалем. Метод применим для определения микроколичеств I. Б. Ш.

26027. **Количественное определение глюкуроновой кислоты и глюкуронозидов при помощи реакции с нафторезорцином. Хейнс, Кельх** (Über die quantitative Bestimmung von Glucuronsäure und von Glucuronosiden mittels der Naphthoresorcin-Reaktion. Heyns K., Kelch C.), Z. analyt. Chem., 1953, **139**, № 5, 339—351 (нем.)

Кислотное расщепление глюкуронидов представляет собой мономолекулярную р-цию, скорость которой зависит от pH среды, а также от свойств глюкуронида и наличия примесей других в-в; напр., одновременное присутствие в моче глюкурона и декстрозы резко снижает результаты определения фенолглюкуронида, хотя наличие этих в-в в отдельности не влияет на результаты. Гидролиз следует вести осторожно, так как возможно разрушение определяемых продуктов и снижение результатов. Определение глюкуроновой к-ты (I) в биологич. жидкостях на основе р-ции с нафторезорцином (II) дает правильные результаты только при выполнении следующих условий. Для приготовления реактива 0,2 *г* II растворяют при встряхивании в 100 *мл* воды; через прозрачный р-р в течение 1 часа пропускают O_2 (3—5 пузырьков в 1 сек.), выдерживают 24 часа в закрытом сосуде при 18—20° и удаляют избыток O_2 пропусканием тока N_2 (1 час, 3—5 пузырьков в 1 сек.). Хранят реактив в холодильнике. 5 *мл* анализируемой жидкости (20—150 γ I), 5 *мл* конц. HCl (уд. в. 1,19), 5 *мл* реактива перемешивают в закрытой склянке и помещают на 30 мин. на кипящую водяную баню. Затем склянку охлаждают ледяной водой (10 мин.), прибавляют 15 *мл* охлажденного льдом эфира и закрытый сосуд сильно встряхивают (1 мин.). Водн. слой отделяют, а окрашенный эфирный экстракт фильтруют через складчатый фильтр в цилиндр с притертой пробкой. Отфильтровав ~10 *мл* р-ра, цилиндр закрывают и помещают в ледяную баню до начала измерения. Контрольный опыт ведут с 5 *мл* воды. Калибровочную

кривую строят по р-рам с 20—100 γ I. Измерения производят при 565 *мμ* (или с фильтром S 57). Закон Бера выполняется при <200 γ I. М. С.

26028. Спектротитриметрическое определение эфиров в смесях. Бензилбензоат и дибутилфталат. Дейвис, Боуэн (Spectrotitrimetric determination of esters in mixtures. Benzyl benzoate and dibutyl phthalate. Davis Paul L., Bowen C. V.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 8, 1233—1235 (англ.)

Разработан новый метод определения бензилбензоата (I) и дибутилфталата (II) в смесях, применяемых для пропитки ткани. Определение каждого из этих компонентов в образце ткани основано на измерении кол-ва щелочи, расходуемой на омыление, и измерении поглощения при 230 *мμ*. При анализе 5 смесей известного состава определено в среднем 100,08% I и 99,97% II. При анализе 6 пропитанных образцов ткани определено 101,43% I и 99,66 II. Поглощение измеряли в 1-*см* кварцевой кювете спектрофотометра Беклана, титрование осуществляли при помощи потенциометра Фишера. Навеску ~1 *г* не смачиваемой водой смеси разбавляют до 100 *мл* 95%-ным C_2H_5OH. 10-*мл* аликвотную порцию разбавляют спиртом до 100 *мл*; разбавление повторяют дважды с тем, чтобы конц-ия конечного р-ра составляла ~0,01 *г/л*. Оптич. плотность измеряют при ширине щели 0,7 *мм*. К 50-*мл* аликвотной порции исходного р-ра добавляют 50 *мл* спирт. 0,1 н. р-ра NaOH. Для полноты р-ции необходимо примерно двойное кол-во щелочи против теории. Омыление ведут при нагревании с обратным холодильником в течение 1 часа. Содержимое колбы переносят в стакан, колбу дважды споласкивают водой и потенциометрически оттитровывают избыток NaOH 0,1 н. H_2SO_4. Для анализа ткани, обработанной смесью эфиров, вырезают образец размером 0.045 $м^2$ и помещают в гильзу экстрактора Сокслета. В колбу вводят ~150 *мл* 95%-ного C_2H_5OH и экстрагируют 3 часа. Экстракт охлаждают, колбу дважды споласкивают спиртом и экстракт разбавляют до 200 *мл*. К 100-*мл* аликвотной порции добавляют 50 *мл* спирт. 0,1 н. р-ра NaOH и нагревают 1 час с обратным холодильником до омыления эфиров. Смесь переносят в стакан и титруют 0,1 н. H_2SO_4. 10-*мл* аликвотную порцию исходного экстракта разбавляют 95%-ным спиртом до 100 *мл*, а затем снова разбавляют таким образом, чтобы оптич. плотность была в пределах 0,300—0,500. Результаты вычисляют по ф-лам: $g_x = (m_yFA - a_yTM)(m_ya_x - m_xa_y)$ и $g_y = (a_xTM - m_xFA)(m_ya_x - m_xa_y)$, где x — I, y — II, M — кол-во 0,1 н. NaOH (в *мл*), расходуемого на аликвотную порцию, m — кол-во 0,1 н. NaOH (в *мл*), необходимое для взаимодействия с 1 *г* компонента, A — оптич. плотность разб. аликвотной порции при 230 *мμ*, a — уд. поглощение, g — кол-во компонента (в *г*) в аликвотной порции, T и F — факторы разбавления. Метод применим при испытании защитной одежды, для анализа различных двухкомпонентных смесей эфиров или к-т, которые поглощают в УФ-области спектра. Б. Ш.

26029. Определение аллетрина методом спектрофотометрии в инфракрасной области спектра. Фриман (Infrared spectrophotometric determination of allethrin. Freeman Stanley K.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 8, 1268—1274 (англ.)

Метод определения аллетрина (I) при помощи ИК-спектроскопии быстрее, чем хим. методы. Следы ангидрида хризантемовой монокарбоновой к-ты (II) определяют по полосе 5,56 μ. *Цис-* и *транс*-формы II имеют различное уд. поглощение при 5,81 μ, относительные кол-ва изомеров определяют по их оптич. плотности при 8,70 и 8,85 μ. Для определения I использовали полосу при 5,81 μ. При опытах с очищ. I, содержавшим известное кол-во добавленных примесей, количественно установлено, что при 5,81 μ мешает лишь аллетролон в конц-ии, встречающейся в технич. продукте. В образцах технич. I соотношение между *цис-* и *транс*-формами составляет 20 : 80; при исследовании >50 образцов технич. I методом ИК-спектроскопии результаты были проверены методом с восстановлением сложных эфиров в спирты действием водорода и при помощи этилендиамина. Описаны методы определения небольших кол-в аллетролона в I, определения I и II. Б. Ш.

26030. Хроматография окрашенных полупродуктов. III. Идентификация и разделение антрахинонсульфокислот методом хроматографии на бумаге. Вечержа, Гаспарич, Борецкий (Chromatografie barvářských meziproduktů. III. Identifikace a dělení anthrachinonsulfonových kyselin chromatografií na papíře. Večeřa Miroslav, Gasparič Jiří, Borecký Jiří), Chem. listy, 1955, 49, № 5, 706—708 (чеш.)

Метод хроматографии на бумаге (ватман № 4, № 1 и Шлейхер и Шюлль 2043 *b*) применен для идентификации изомерных антрахинон моно- и дисульфокислот; для проявления употребляли два р-рителя: A — органич. слой смеси *н*-C_4H_9OH-NH_4OH-H_2O (2 : 1 : 1) и B — *н*-C_4H_9OH-пиридин-H_2O (3 : 1 : 1). К-ты наносили на бумагу в форме р-ров (0,5 *μл*) Na- и K-солей (1—5 γ). Фронт р-рителя перемещался за 4—5 час. на 25—30 *см*. При проявлении р-рителем A хроматограмму сушили 15 мин. при 105°, при проявлении р-рителем B — до полного удаления пиридина (~60 мин.). Пятна на бумаге наблюдали в УФ-свете и обнаруживали по желто-зеленой флуоресценции (открывают 0,1—1 γ к-ты). Только 2,6- и 2,7-антрахинондисульфокислоты имеют сходные значения R_f; остальные изомеры (1,5-, 1,6-, 1,7-, 1,8-антрахинондисульфокислоты) имеют различные значения R_f. Значения R_f дисульфокислот много меньше, чем значения R_f моносульфокислот. Метод применим для открытия антрахинонсульфокислот в техн. продуктах, получаемых при сульфировании антрахинона. Сообщение II см. РЖХим, 1955, 40463. Т. Л.

26031. Открытие веществ, окисляемых периодатом, на хроматограммах на бумаге. Метценберг, Митчелл (Detection of periodate-oxidizable compounds on paper chromatograms. Metzenberg R. L., Mitchell H. K.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 16, 4187 (англ.)

Описанный ранее метод открытия гликолей и нуклеозидов за счет окисления периодатом (Buchanan J. G., и др., J. Chem. Soc., 1950, 3162) модифицирован для повышения чувствительности и простоты р-ции. Для хроматографии употребляют бумагу ватман № 1, которую промывают соответствующим р-рителем до нанесения испытуемого р-ра. После высушивания проявленную хроматограмму опрыскивают водн. р-ром KJO_4 (0,01 *M*), сушат 8—10 мин. при 18—20° и затем опрыскивают насыщ. 35%-ным р-ром $Na_2B_4O_7$, содержащим 0,8% KJ, 0,9% H_3BO_3 и 3% растворимого крахмала. В тех участках, где окисляемые периодатом в-ва отсутствуют, JO_4^- реагирует с J^- с выделением J_2 и появляется синяя окраска. В-ва, окисляемые периодатом, обнаруживаются в виде белых пятен на синем фоне. Оптимальная контрастность наблюдается через 10 мин. после опрыскивания смесью с $Na_2B_4O_7$. Пятна неустойчивы и должны быть немедленно сфотографированы при помещении влажной хроматограммы между стеклянными пластинками. Исследована способность большого числа в-в к восстановлению периодата. Употребление в качестве проявителя фенольных р-рителей и забуференных р-рителей не рекомендуется. Г. С.

26032. Колориметрическое определение следовых количеств спиртов. Рид, Самон (The colori-

metric determination of trace amounts of alcohols. R e i d V. W., S a l m o n D. G.), Analyst, 1955, **80**, № 954, 704—705 (англ.)

Для определения <0,1% спирта (CH_3OH, C_2H_5OH и *изо*-C_3H_7OH) к 10 *мл* водн. р-ра спирта добавляют 4 *мл* р-ра $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ (Reid V. W., Truelove R. K., Analyst, 1952, **77**, 325), перемешивают и через 5 мин. спектрофотометрируют на спектрофотометре уникам SP 600 при 486 *мμ*, употребляя для сравнения смесь реактива с водой. Воспроизводимость результатов ±0,2 *мг*. Описан метод определения спиртов в р-рах углеводородов, основанный на экстракции их водой. Т. Б.

26033. Анализ альдегидов и кетонов хроматографией на бумаге. II. Количественная оценка хроматограммы на бумаге альдегидов и кетонов. Ш у л ь т е, Ш т о р п (Die papierchromatographische Analyse von Aldehyden und Ketonen II: Die quantitative Auswertung der Papierchromatogramme der Aldehyde und Ketone. S c h u l t e K. E., S t o r p C. B.), Fette-Seifen Anstrichmittel, 1955, **57**, № 8, 600—604 (нем.; рез. англ., франц., исп.).

Для колич. определения альдегидов и кетонов путем хроматографии на бумаге предложено фотографировать полученную хроматограмму и фотометрировать изображение пятен на негативе или позитиве, что дает большую точность по сравнению с непосредственным фотометрированием пятен (Grassmann W. и др., Dtsch. med. Wochenschr., 1951, **76**, 333; Naturwissenschaften, 1950, **37**, 496). Применяют фотопленку DFO4, хроматограмму освещают четырьмя лампами по 40 *вт*, экспозиция 12 сек. Метод применен к определению *п*-нитрофенилгидразонов октилового, миристинового и бензальдегида (р-ритель CH_3OH — лед. CH_3COOH, 9,25 : 0,75, путь 28 *см*, т-ра 20°), а также цитраля, анисового и коричного альдегидов (условия те же, проявители соответственно реагенты Шиффа, Несслера и Горрокка). Сообщение I см. РЖХим, 1955, 52240. Т. А.

26034. Использование ультрафиолетового спектра поглощения насыщенных паров смеси для определения химического состава раствора. Определение нафталина и тетралина при совместном присутствии. В а р ш а н ь и (Use of ultraviolet absorption spectra of saturated vapour maxtures for the determination of the chemical composition of the solution. Determination of naphthalene and tetralin in the presence of each other. V a r s á n y i G y.), Acta chim. Acad. sci. hung., 1955, 5, № 3-4, 255—266 (англ.; рез. русс., нем.)

На основании УФ-спектра поглощения насыщ. паров осуществлено совместное определение ароматич. углеводородов — нафталина (I) и тетралина (II) в р-ре. I определяли по полосе 3000—3200 A жидкой фазы, а II — по полосе 2730 A насыщ. пара при 45°, длине кюветы 10 *см* и ширине щели 0,02 *мм*. При определении I потребовалось введение поправок на сплошной фон, вызванный флуоресценцией. Опыты показали, что сплошной фон можно считать равномерным в пределах 40 A. Конц-ия р-ра вычислена из данных о составе насыщ. пара по теории правильных смесей с использованием ур-ния Маргулеса для 3-компонентной системы. Для 2-компонентной смеси I и II константы β коэфф. активности определяли непосредственным измерением, а остальные β-константы, относящиеся к третьей компоненте (насыщ. углеводород),— по аналитич. данным для искусств. смесей. Путем сопоставления данных по составу жидкой и парообразной фаз оказалось возможным приближенно определить средний мол. вес смеси. Анализ искусств. смесей показал, что погрешность определения I составляет 5%, а II — 10%. Метод может быть применен для определения бензола, толуола и монометилнафталинов при одновременном присутствии I и II. Ксилолы мешают определению. А. Г.

26035. Определение ацетилена и ацетальдегида в окиси этилена. Р и д, С а м о н (The determination of acetylene and aldehyde in ethylene oxide. R e i d V. W., S a l m o n D. G.), Analyst, 1955, **80**, № 953, 602—604 (англ.)

Для определения ацетальдегида к 50 *мл* воды приливают 25 *мл* 0,1%-ного р-ра $NaHSO_3$, охлаждают на льду 15 мин., добавляют 5 *мл* анализируемой окиси этилена (из бюретки, градуированной в весовых единицах). Р-р перемешивают, через 5 мин. приливают 1%-ный р-р крахмала, титруют 0,01 н. р-ром J_2 до синей окраски р-ра и отмечают объем р-ра J_2. Добавляют 1 *г* Na_2CO_3, перемешивают до его растворения, титруют р-ром J_2 до неисчезающей синей окраски и отмечают объем. Из последнего вычитают первый объем (разность *а*); из контрольного опыта находят поправку (*ъ*), *а* — *ъ* = титр, соответствующий присутствующему альдегиду (1 *мл* эквивалентен 0,00022 *г* ацетальдегида). Для определения C_2H_2 10 *мл* свежеприготовленного реактива (смешивают 10 *мл* 20%-ного р-ра $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, 60 *мл* 30%-ного р-ра $NH_2OH \cdot HCl$, 30 *мл* разб. NH_4OH (1 : 1), 50 *мл* 1%-ного р-ра желатины и 50 *мл* воды) и 10 *мл* абс. *изо*-C_3H_7OH охлаждают на льду, добавляют определенный объем окиси этилена, помещают на лед и осторожно взбалтывают. Р-р разбавляют до 50 *мл*, встряхивают и измеряют окраску р-ра точно через 5 мин. после добавления анализируемой пробы с оливково-зеленым фильтром Илфорд OG1 или при 550 *мμ*. Калибровочную кривую строят, используя серию известных кол-в чистого C_2H_2 без окиси этилена (последняя не влияет на определение). Воспроизводимость результатов ±5%. Чувствительность определения соответствует 0,001% C_2H_2. А. З.

26036. 2-ацетоацетил-4-метилфенол как реактив на первичные амины. Х а р б о р н, У и в и н г (2-acetoacetyl-4-methylphenol as a reagent for primary amines. H a r b o r n e J. B., W e a v i n g A. S.), J. Chem. Soc., 1954, March, 1157—1158 (англ.)

2-ацетоацетил-4-метилфенол (I)' образует с первичными алифатич. аминами кристаллич. соединения *о*-β-алкиламинокротонил-4-метилфенолы (II), интенсивно флуоресцирующие в УФ-свете. I предложен в качестве реактива для опрыскивания при хроматографии на бумаге как более доступный, чем применяемый для той же цели 2-ацетоацетилфенол (III). I не реагирует при ~20° с $C_6H_5NH_2$ (IV), 2-аминопиридином и $(C_2H_5)_2NH$ (V); при нагревании с IV в спирте дает 2-β-анилинокротонил-4-метилфенол. При нагревании с V в спирте I циклизуется в 2,6-диметилхромон. С *о*-, *м*- и *п*-фенилендиаминами I медленно реагирует на холоду, быстрее при нагревании; при опрыскивании хроматограмм этих аминов на бумаге появляются яркожелтые пятна, отличающиеся от пятен первичных аминов. III и I получены известными методами (Chattaway, J. Chem. Soc., 1931, 2495; Rosenmund, Schnurr, Liebigs Ann. Chem., 1928, **460**, 56; Wittig, Bangert, Richter, Liebigs Ann. Chem., 1926, **446**, 169); выход III 17%, выход I 63%. Получены следующие II (перечислены алкил, выход в %, т. пл. в °С): C_2H_5 47, 125; *н*-C_4H_9 54, 86; *н*-C_6H_{13} 63, 81—82; $C_6H_5CH_2$ 66, 123; *н*-C_8H_{17} 41, 67; *н*-$C_{10}H_{21}$ (VI) 79, 62—63; *н*-$C_{12}H_{25}$ (VII) 71, 65—66; — CH_2CH_2 — 41, 236 (разл.). При смешении спирт. р-ров VI или VII со спирт. р-ром $Cu(CH_3COO)_2$ получают комплексы $(C_{21}H_{31}O_2NCu)_2$, т. пл. 225° (разл.) и $(C_{23}H_{35}O_2NCu)_2$, т. пл. 209—210° соответственно. Н. Т.

26037. Открытие метиленовых эфиров *о*-дифенолов. Ф е й г л ь, Х а й н б е р г е р (Nachweis von

o-Diphenolmethylenäther. Feigl F., Hainberger L.), Mikrochim. acta, 1955, № 4, 806—811 (нем.; рез. англ., франц.)

Метод открытия циклич. метиленовых эфиров *o*-дифенолов основан на том, что эти соединения при нагревании с конц. H_2SO_4 до 170° отщепляют CH_2O, при взаимодействии которого с хромотроповой к-той (I) в присутствии H_2SO_4 появляется фиолетовая окраска. Исследуемое в-во помещают в гильзу аппарата для поглощения газов (Feigl F., Spot Tests. Vol. 2, 4 th ed., New York, Elsevier, 1954, 240 p.), добавляют 1—2 капли конц. H_2SO_4; в затвор помещают каплю свежеприготовленного реактива (щепотку I смешивают с 2—3 *мл* конц. H_2SO_4 и центрифугируют, слегка мутную жидкость применяют в качестве реактива), закрывают прибор и погружают его на ~0,5 *см* в масляную баню с т-рой 170°; через 1—10 мин. появляется фиолетовая окраска различной интенсивности. Чувствительность р-ции для пиперина, наркотина, гидрастина, берберина, хелидонина, нарцеина, сафрола, изосафрола, гелиотропина, апиола, пиперониловой к-ты 0,1—0,5 γ (соответствует 0,0025 γ CH_2O). Метод применим для открытия нерастворимых солей указанных алкалоидов. Я. Г.

26038. Определение *d*-γ-токоферола методом нитрозирования. Полистер (Nitrosation method of determining *d*-γ-tocopherol. Polister Barbara Hinderer), Analyt. Chem., 1954, **26**, № 2, 407—408 (англ.)

Определение γ-токоферола (I) методом нитрозирования в спирт. р-рах с последующим измерением светопоглощения р-ра нитрозо-γ-токоферола в петр. эф. ($\lambda_{макс}$ 305 и 415 *мμ*) не дает воспроизводимых результатов вследствие образования при нитрозировании этилнитрита, поглощающего в интервале 315—385 *мμ*. В качестве р-рителя для I рекомендуется свежеперегнанный, свободный от перекисей диметоксиэтан, смешивающийся с водн. реактивами. Все операции ведут при затемненном искусств. свете. 5 *мл* р-ра I в диметоксиэтане (0,1—1,2 *мг/мл*) помещают в градуированный цилиндр емк. 50 *мл*, добавляют 0,2 *мл* лед. CH_3COOH, перемешивают и приливают 3 *мл* р-ра $NaNO_2$ (2 *г* на 100 *мл* воды), 5 сек. перемешивают и оставляют на 60 сек. Добавляют 2 *мл* р-ра KOH (20 *г* на 100 *мл* воды), перемешивают прибавляют 10 *мл* воды, щепотку Na_2SO_4 и 10 *мл* изооктана. Цилиндр закрывают пробкой, встряхивают 30 сек. и органич. слой употребляют для спектрофотометрирования при 450—350 или 340—280 *мμ*. Р-ром сравнения служит смесь реактивов. Погрешность определения ±5%. М. П.

26039. Открытие и определение гидроксиламина при помощи 8-оксихинолина. Продингер, Свобода (Nachweis und Bestimmung von Hydroxylamin mit 8-Oxy-chinolin. Prodinger Wilhelm, Svoboda Oskar), Mikrochim. acta, 1953, № 4, 426—433 (нем.)

Фотометрич. метод определения гидроксиламина (I) основан на цветной р-ции, предложенной (Berg R., Becker E., Ber. Dtsch. chem. Ges., 1940, **73**, 172) для открытия I. При взаимодействии I с 8-оксихинолином (II) образуется 5-амино-8-оксихинолин, который при окислении O_2 в присутствии избытка II превращается в хинолинхинон-(5,8)-[8-оксихинолил-5-имид]-(5), окрашивающий р-р в зеленый цвет. Р-ция протекает при pH 10,0—11,5. Аммониевые соли мешают только при 1000-кратном избытке. При 2—10 γ/*мл* I продолжительность р-ции 4 часа, при 20—100 γ/*мл* I 1 час. В качестве буферного р-ра употребляют смесь глицина с NaOH, свободным от карбоната. Метод применен для определения I, образующегося при омылении оксима циклогексанона. Л. Р.

26040. Количественное определение хлоруксусных кислот в смесях. Барсело, Хорхе (Determinación cuantitativa de mezclas de ácidos cloroacéticos. Barceló José, Jorge M. Pilar), Inform. quím. analít., 1954, **8**, № 6, 198—207 (исп.)

Установлено следующее: хим. метод (Dalin, Haimsohn, Analyt. Chem., 1948, **20**, 470) позволяет определить ⩾2% дихлоруксусной к-ты (I) в монохлоруксусной к-те (II); колориметрич. метод (Mills, Analyt. Chem., 1952, **7**, 70) применим для определения ⩽5 *мг* трихлоруксусной к-ты (III); хроматографический (Smith, Analyt. Chem., 1952, **24**, 1117) позволяет определить ⩽10% I в II; полярографический (Elving, Tang, Analyt. Chem., 1951, **23**, 341) применим для анализа смесей к-т при условии, что конц-ия III (или I) не превышает 20% в присутствии 80% I (или II). Спектрофотометрич. метод, основанный на использовании спектров комб. расс., позволяет анализировать любые смеси хлоруксусных к-т при конц-ии индивидуальных к-т 10—90%. Г. Э.

26041. Анилиды кислот. I. Предварительное сообщение о хроматографии анилидов кислот. Йонге (Acid anilides. I. Preliminary communication on the chromatography of acid anilides. Jonge A. P. de), Recueil trav. chim., 1955, **74**, № 6, 760—762 (англ.)

Для разделения низших жирных к-т методом хроматографии на бумаге рекомендуется пользоваться их анилидами (A); это позволяет избежать затруднений, связанных с летучестью к-т. A к-т $HCOOH—C_{10}H_{20}O_2$ были разделены при применении в качестве подвижной фазы циклогексана; в качестве неподвижной фазы употребляли смежные системы: 1) 80% CH_3OH, 2) 50% C_2H_5OH и 3) 20% C_3H_7OH. A наносили на полоску фильтровальной бумаги ватман № 1 шириной 7,5 *см* на расстоянии 1,2 *см* от нижнего края. Полоску подвешивали на ~18 час. над смесью из 80% циклогексана и 20% неподвижной фазы. Через 16—20 час. полоску погружали на 0,5 *см* в подвижную фазу на 1,5—3 часа; в течение этого периода фронт р-рителя перемещался на 15—20 *см*. При употреблении систем 1,2 и 3 соответственно, R_f (·100) для A к-т (в скобках число атомов C в к-те): —, —, 33 (1); 4, 7, 29 (2); 11, 23, 58 (3), 19, 49, 87 (4); 31, 81, 94 (5); 51, 88, 100 (6); 65, —, —, (7); 81, 98, —, (8); 85, —, —, (9); 95, 100, —, (10). Для определения A участки пятен вырезают, вымывают A и измеряют светопоглощение р-ров. Б. Т.

26042. Новый объемный метод определения аскорбиновой кислоты. Смульковский (Nowa metoda objętościowa oznaczania kwasu askorbinowego. Smulkowski J.), Farmacja polska, 1955, **11**, № 6, 132—134 (польск.)

Описан предложенный Франчи метод определения аскорбиновой к-ты в фармацевтич. продуктах. Метод основан на окислении аскорбиновой к-ты при помощи H_2SeO_3. Р-ция окисления протекает количественно даже на холоду и в водн. р-ре; сопутствующие витамину C витамины B_1, B_2, B_6, PP, P, пантотеновая к-та и соли Fe^{2+} не окисляются. Избыток H_2SeO_3 определяют иодометрически. Г. М.

26043. Исследование восстановления CrO_3 в растворах при помощи щавелевой кислоты. III. Количественное окисление щавелевой кислоты хромовой кислотой. Ибарс-Аснарес, Верикад-Рага (Estudio de la reduccion de las disoluciones de CrO_3 por el acido oxalico. III. Oxidación cuantitativa del ácido por el ádido crómico. Ibarz Aznárez J., Vericad Raga J. B.), An. Real soc. española fís. y quím. 1954, **B50**, № 7—8, 661—662 (исп.; рез. англ.)

Исследовано влияние кол-ва H_2SO_4 на процесс окисления $H_2C_2O_4$ (I) при помощи CrO_3 при нагревании

реакционной смеси на водяной бане и при кипении смеси. Уточнены оптимальные условия, обеспечивающие колич. окисление I: конц-ия CrO_3 50% (752,5 *г/л*; уд. в. 1,505), конц-ия H_2SO_4 644 *г/л*, окисление ведут при т-ре кипения. К р-ру 0,25 моля CrO_3 в воде прибавляют при охлаждении и взбалтывании 35 *мл* конц. H_2SO_4 и разбавляют смесь до 100 *мл*. Смесь нагревают до кипения и прибавляют теоретич. кол-во I (0,375 *М*, т. е. 47,25 *г* $H_2CrO_4 \cdot 2H_2O$). Кол-во непрореагировавшей I определяют по методу, описанному в предыдущем сообщении. Погрешность определения ± 0,01 *г*. Результаты анализов сведены в таблицы. Сообщение II см РЖХим, 1955, 43250. Э. Г.

26044. Быстрое и точное определение целлюлозы бихроматом с использованием теплоты разбавления. Лонер., Томимацу (Rapid accurate determination of cellulose with the dichromate heat-of-dilution method. Launer Herbert F., Tomimatsu Yoshio), Analyt. Chem., 1953, **25**, № 11, 1769—1770 (англ.)

Для определения целлюлозы (I) в различных материалах были применены два метода: 1) бихроматный метод с использованием теплоты разбавления р-ра $K_2Cr_2O_7$ (РЖХим, 1954, 46883), видоизмененный за счет 3-минутной выдержки перед добавлением к-ты и употребления в расчетах теоретич. фактора 0,0120 *г* целлюлозы на 1 *мл* 1,835 н. $K_2Cr_2O_7$, и 2) метод с внешним источником нагрева (Kettering J. H., Conrad C. M., Industr. and Engng Chem., 1942, **14**, 432). Установлено, что методом 1 определяют 99,35—100,05% I в высоковязком, низковязком и хирургическом хлопке, вискозном шелке, в крахмале и глюкозе; методом 2 определяют 98,20—98,50% I в указанных материалах, за исключением глюкозы, и 99,20% I в глюкозе. Среднеквадратичные погрешности обоих методов составляют 0,12—0,27% и объясняются неполной сушкой (возможное остаточное содержание влаги 0,41%) и потерей материала при его окислении в CO. Б. З.

26045. Открытие политрана (полимеризованный рыбий жир). Хугель (Nachweis von Polytran. Hugel E.), Fette und Seifen, 1953, **55**, № 8, 544—545 (нем.)

В градуированный цилиндр емк. 25—30 *мл* вносят 2 *мл* испытуемого масла и дополняют до 20 *мл* *н*-пропиловым спиртом. Встряхивают до растворения и выдерживают для удаления воздуха. В отсутствие полимеров р-р совершенно прозрачен. При наличии полимеризованного рыбьего жира или полимеризованных растительных масел в цилиндре образуется 2 слоя (объем нижнего слоя при наличии политрана соответствует ~4 *мл*). Рыбий жир, дезодорированный при ≤230°, растворяется в *н*-пропиловом спирте полностью. И. С.

26046. Реактив Шиффа. Его приготовление и применение для определения формальдегида в формилацетилцеллюлозы. Крамм, Колб (Schiff reagent. Its preparation and its use in the determination of formaldehyde in cellulose acetate formal. Kramm David E., Kolb Charles L.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 7, 1076—1079 (англ.)

Реактив Шиффа (РШ), применяемый для определения малых кол-в CH_2O в формил ацетилцеллюлозы (I), получают перемешиванием 4,5±0,005 *г* хлоргидрата розанилина с 1500 *мл* воды с добавлением 9,6±±0,05 *г* $Na_2S_2O_5$. Через 5—10 мин. к смеси прибавляют 40 *мл* 6 н. H_2SO_4 и оставляют на 18 час. Добавляют 3 *г* активированного угля, перемешивают в течение 45 сек., затем быстро фильтруют (не долее 3 мин.) с отсасыванием. К 10 *мл* обесцвеченного РШ добавляют 20 *мл* воды, 5 *мл* 0,5%-ного р-ра крахмала и титруют 0,1 н. J_2. Содержание свободного SO_2 (в ммоль на 100 *мл* РШ) вычисляют по ф-ле $x = 5\,aN$, где *a* — кол-во р-ра J_2 (в *мл*), *N* — нормальность; *x* должен составлять 2,8—4,8 ммоля SO_2 на 100 *мл* РШ. РШ стандартизуют по р-ру CH_2O (~8 *мг* на 100 *мл*), получаемому добавлением 0,5 *мл* формалина к 2 *мл* 0,05 н. H_2SO_4. Разбавлением стандартного р-ра 0,05 н. р-ром H_2SO_4 готовят 10 р-ров с содержанием CH_2O 0,15—4,0 *мг* на 100 *мл*. К 10 *мл* каждого р-ра прибавляют 20 *мл* РШ и 20 *мл* кислотной смеси (КС) (H_2O - 10 н. HCl - 14 н. H_2SO_4, 50 : 5 : 45). Через 2—2,5 час. фотометрируют при 550 *мμ* в 2,1 и 0,5-*см* кюветах соответственно для низкого, среднего и высокого содержания CH_2O. Колориметр (Луметрон) устанавливают на 100%-ное пропускание по р-ру контрольного опыта (20 *мл* РШ + 20 *мл* КС + 10 *мл* воды). Для определения CH_2O в I к навеске (1—1,5 *г*) прибавляют 10 *мл* 10 н. HCl, колбу закрывают пробкой, периодически встряхивают в течение 2 час. и оставляют на ~18 час. Затем смесь нагревают 2 часа при 35—40°, охлаждают, прибавляют 90 *мл* 14 н. H_2SO_4 и перемешивают. К аликвотной порции 10 *мл* в колбе с 20 *мл* воды прибавляют из автоматич. пипетки 20 *мл* РШ, перемешивают и через 2 часа фотометрируют (как описано выше). РШ стабилен 17—23 суток. Для проб I, содержащих 0,8% CH_2O, среднеквадратичная погрешность 0,021%. Л. А.

26047. Хроматографическое разделение продуктов самоконденсации цитраля. Будницкая Е. В., Тр. Комис. по аналит. химии АН СССР, 1955, **6**, 197—201

Полученный самоконденсацией цитраля (I) продукт с эмпирич. ф-лой $C_{20}H_{30}O$ (II) и другие образующиеся при этом продукты разделены методом хроматографии. Для получения и выделения II к 5 *г* I в ампуле (А) добавляли 10,2 *г* свежеперегнанного пиперидина, откачивали воздух, запаивали А и термостатировали при 37°. Через 4 дня А вскрывали и к смеси добавляли прокаленный $KHSO_4$ в кол-ве, равном кол-ву взятого I. А после отсасывания воздуха вновь запаивали. Через 10 дней содержимое А растворяли в 20 *мл* ацетона и непрореагировавшие продукты и другие летучие в-ва отгоняли с водяным паром (~1 час) в атмосфере N_2 при разрежении. Реакционную смесь экстрагировали петр. эфиром (т. кип. 30—60°) Органич. экстракт сушили над Na_2SO_4 в А, из которой был эвакуирован воздух. Через 24 часа содержимое А пропускали через колонку Al_2O_3. После промывания петр. эфиром выявилось пять окрашенных зон. Столбик адсорбента разделяли на участки. Из участка, окрашенного в оранжево-красный цвет (ширина 20 *мм*), адсорбированное в-во извлекали смесью петр. эфира с 5% абс. спирта. Р-р отсасывали, а адсорбент промывали 50 *мл* петр. эфира, встряхивали с 25 *мл* смеси петр. эфир-спирт и еще раз отсасывали. Р-р перегоняли в вакууме в токе N_2, свободного от O_2. Дальнейшую очистку II вели путем мол. вакуумной перегонки (10^{-4} *мм* рт. ст.). Р-р II в подсолнечном масле с токоферолом витаминоактивен. При ежедневной дозе в 100 γ II выздоровление животных, страдающих ксерофтальмией, наступало через 10—12 дней. Спектр поглощения спирт. р-ра II имеет максимумы при 345—348 *мμ* и при 285—290 *мμ*. С реактивом Карр-Прайса II образует голубой р-р ($\lambda_{макс}$ 640 *мμ*). После выдержки II на воздухе р-ция с $SbCl_3$ не идет. В. К.

26048. Новые методы хроматографического анализа и их применение при анализе эфирных масел. Лабат (Nuevas técnicas cromatográficas y su aplicatión al análisis de aceites esenciales. Labat Jorge), An. Direcc. nac. quím., 1953, **6**, № 11, 19—20 (исп.)

При микрохроматографическом методе для разделения компонентов эфирных масел пользуются адсор-

бентами (А), нанесенными на узкие стеклянные пластинки; при макрохроматографич. методе применяют А в виде стержней или А, нанесенные на широкие стеклянные пластинки. 10 *г* смеси А (напр., для хроматографирования 2,4-динитрофенилгидразонов 4 ч. кремневой к-ты + 1 ч. бентонита) смешивают с 1 *г* крахмала. Прибавляют 36 *мл* воды, гомогенизируют смесь и при перемешивании нагревают 140 сек. на водяной бане при 85°, прибавляют 10 *мл* воды и полученную пасту наносят на поверхность стеклянных пластин (220×15 *мм*), высушивают при 110° и выдерживают в вакууме. Хроматографирование ведут в пробирках (220×20 *мм*) с 2—2,5 *мл* р-рителя. Окрашенные в-ва обнаруживаются в виде цветных полос на белом фоне; эфиры 3,5-динитробензойной к-ты и семикарбазоны обнаруживаются в виде темных пятен на флуоресцирующем фоне при облучении УФ-светом; фенолы выявляют опрыскиванием продуктом диазотирования *п*-нитроанилина, терпены — конц. H_2SO_4. Описанный метод применен при анализе в-в, содержащих карбонильные группы, и присутствующих в эфирных маслах кедрового дерева, *Menta pulegium* и чабреца; фенольных фракций эфирных масел тимьяна и чабреца; при обнаружении примесей в феноле и гваяколе, а также лимонена и α-терпинеола в различных фракциях эфирного масла чабреца. Э. Г.

26049. **Определение органических кислот в рисовой водке (сакэ). II. Определение янтарной кислоты при помощи распределительной хроматографии на колонке. Кавабата, Кавано** (清酒中の有機酸の研究.第 2 報. Column chromatographによる琥珀酸の分離定量. 川端修一, 川野義男), 醱酵工學雜誌, Хакко когаку дзасси, J. Ferment. Technol., 1953, **31**, № 11, 434—438 (япон.; рез. англ.)

Янтарную к-ту в рисовой водке определяли модифицированным методом распределительной хроматографии на колонке. В высококачеств. водке содержание молочной к-ты было выше, чем янтарной. Исследовано изменение содержания лимонной, молочной и янтарной к-т в процессе ферментации. Сообщение I см. РЖХим, 1955, 21522. Б. Б.

26050. **Определение дихлорэтана и хлорпикрина в газированном зерне и зернопродуктах. Захаренко Г. А., Водатурский Г. А.,** Тр. Одесск. технол. ин-та, 1955, № 5, 46—57

Дихлорэтан (I) определяют каталитич. разложением при 600° на смеси, содержащей чистую Fe_2O_3 и асбест, приготовленной прокаливанием 2 ч. х. ч. закисного щавелевокислого железа с 1 ч. коротковолокнистого асбеста в фарфоровом тигле. I направляют в печь для разложения при продувании воздуха через зерно в течение 2—2,5 час. Образовавшиеся ионы Cl^- титруют по методу Фольгарда. I полностью извлекается из газированного зерна, даже находившегося 10 дней в парах I. Точность определения не превышает 5%. Метод применим для определения сотых долей грамма I. Хлорпикрин (II) определяют термич. разложением его паров при протягивании в токе водорода над мелкораздробленным Ni, полученным восстановлением закиси Ni при 400—450° в течение 1—1,5 часа. При разложении II образуется NH_3, который поглощают к-той, избыток к-ты оттитровывают р-ром соды. Метод дает возможность определять 0,02 *г* II в пределах ошибки взвешивания. II не полностью выделяется из зерна при нагревании на водяной бане и проветривании в течение 3—4 час.; чем больше времени зерно подвергалось действию II, тем больше II удерживается зерном (через 112 час. после газации удерживается 29,62% II, через 0,5 часа 8,56%). Повышение т-ры нагревания исследуемых образцов до 120—130° не привело к полному удалению II. В. К.

26051. **Определение пентахлорфенола в пропитанном дереве. Сакорнбут, Морилл** (Detection of pentachlorophenol in treated wood. Sakornbut S. S., Morril H. L.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 8, 1259—1261 (англ.)

Метод определения пентахлорфенола (I) основан на его окислении ClO_2 в хлоранил (тетрахлор-*п*-хинон), который окисляет лейкооснование кристаллич. фиолетового в краситель. Бруски из заболони сосны *Pinus ponderosa* размерами 12,7 × 7,62 × 2,54 *см* и 12,7 × 2,54 × 2,54 *см*, пропитанные технич. I, обрабатывают 30 мин. ClO_2, полученный действием 8 *мл* лед. CH_3COOH на 10 *г* $NaClO_2$. Затем образцы выдерживают в токе воздуха 0,5 часа и опрыскивают 1%-ным р-ром лейкооснования кристаллич. фиолетового в смеси ксилол-технич. нонан (1 : 1). Немедленно после опрыскивания образцы помещают в камеру с N_2 и через 5 мин. наблюдают фиолетовую окраску. N_2 можно заменить CO_2 из баллона или полученной испарением сухого льда. Миним. конц-ия I, обнаруживаемая описанным методом, составляет 0,022%. Метод применим и к другим породам деревьев, но чувствительность снижается при работе с темными породами. Н. М.

26052. **Идентификация отходов нефтеперерабатывающих предприятий в открытых водоемах. Розен, Мидлтон** (Identification of petroleum refinery wastes in surface waters. Rosen A. A., Middleton F. M.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 5, 790—794 (англ.)

Воду из открытых водоемов (10—80 тыс. *л*) прокачивают через фильтры из песка и активированного угля. Уголь обрабатывают $CHCl_3$ и производят групповое разделение экстракта на нейтр. в-ва, основания, к-ты и фенолы. Нейтр. в-ва разделяют хроматографически (на силикагеле) на алифатич. (I), ароматич. (II) и оксисоединения. ИК-спектры I и II, выделенных из водоемов, расположенных вблизи нефтеперерабатывающих предприятий, сравнивают с предварительно изученными ИК-спектрами I и II, выделенных из отходов этих предприятий. Метод менее чувствителен, чем определение нефтяных примесей в воде на вкус и запах, но имеет преимущество объективности. Р. В.

26053. **Технический анализ. Фарр** (Analysis for Industry. Farr J. G. P.), Industr. Chemist, 1955, **31**, № 368, 464—466 (англ.)

Обзор методов определения альдегидов и кетонов. Библ. 101 назв. В. С.

26054. **О работе аналитической лаборатории по исследованию нефтяных продуктов. Шефермейер, Смит** (Operating a petroleum — research analytical laboratory. Schaefermeyer W. C., Smith E. S.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 7, 1040—1046 (англ.)

Обсуждены организация работы аналитич. группы лаборатории Union Oil Co. в Калифорнии, критерии для оценки производительности лаборатории и координация всех процессов работы. Описано движение образца с момента поступления его в лабораторию и обсуждены преимущества спец. контейнеров и оборудования. Б. Ш.

26055. **Новый способ определения органических составляющих в асбестовых продуктах. Франк** (Ein neues Verfahren zur Bestimmung organischer Anteile in Asbestwaren. Frank K.), Gummi und Asbest, 1955, **8**, № 5, 244—247, 249 (нем.)

Разработан способ определения в асбестовых продуктах органич. в-в — растительных, животного происхождения и искусств. волокон (из производных целлюлозы), а также тонкоизмельченного каучука — высушиванием и сожжением в щел. р-ре $KMnO_4$ в при-

сутствии катализатора Tl_2SO_4 и оттитровыванием избытка реактива после сожжения. Поправку на разложение $KMnO_4$ вычисляют по результатам опыта с окислением 0,01 *г* органич. волокна р-ром $KMnO_4$ в принятых условиях и учитывают при дальнейших анализах. К навеске ~1 *г* высушенного материала приливают 170 *мл* 15%-ного р-ра NaOH, в 1 *л* которого присутствует 6 *мл* насыщ. на холоду р-ра Tl_2SO_4. Смесь нагревают до кипения и прибавляют из бюретки (струей) 20 *мл* р-ра $KMnO_4$ (33,35 *г/л*) (устанавливают по 1 н. $H_2C_2O_4$). Через 3 мин. охлаждают $^1/_2$ мин. в воде, при охлаждении медленно вводят из бюретки 25 *мл* разб. H_2SO_4 (1 : 1), прекращают охлаждение, вводят еще 40 *мл* H_2SO_4 (1 : 1), быстро добавляют избыток 1 н. $H_2C_2O_4$, нагревают до кипения, перемешивают до растворения MnO_2 и оттитровывают избыток $H_2C_2O_4$ р-ром $KMnO_4$. Погрешность метода $\pm$0,1%. Отдельное определение продолжается ~ 15 мин.; при серийных определениях ~ 10 мин. Описанный метод приобретает важное значение в связи с появлением на рынках серпентинного асбеста весьма непостоянного состава из Южной Африки, Китая и СССР, с большими потерями при прокаливании (>15%), а также в связи с неприменимостью весового способа их определения. Метод титрования применим также к технич. асбесто-резиновым продуктам. М. Л.

26056. Новый метод открытия туйона в спиртных напитках (настойка полыни, анисовка, наливки и т. д.). Кортина, Монтес [Nuevo metodo para investigar tuyona et bebidas alcoholicas. (ajenjo, anisados, aperitivos, etc.). Cortina Beatriz R., Montes Adolfo Leandro], An. Asoc. quim. argentina, 1954, **42**, № 4, 213—222 (исп.; рез. англ.)

Для открытия туйона (I) и содержащих этот кетон эфирных масел в спиртных напитках применен метод восходящей хроматографии на бумаге соответствующих 2,4-динитрофенилгидразонов. К 50 *мл* напитка прибавляют 50 *мл* насыщ. р-ра NaCl (для лучшего разделения эфирных масел), 25 *мл* петр. эфира (т. кип. <60°) и встряхивают. К 25 *мл* эфирного экстракта приливают 5 *мл* р-ра 2,4-динитрофенилгидразина и 5 *мл* спирта (95°), свободного от альдегидов, выпаривают эфир, помещают смесь в холодильник на ~18 час.; осадок 2,4-динитрофенилгидразонов отфильтровывают, сушат и растворяют в 2 *мл* смеси лигроин (т. кип. 70—90°)-бензол (2 : 1). Р-р хроматографируют на полосках бумаги ватман № 120 размером 15 × 220 *мм*. Пинокамфон (эфирное масло иссопа) отличают от I методом нисходящей хроматографии соответствующих 2,4-динитрофенилгидразонов в небольших колонках (18 × 8 *см*) со смесью SiO_2-бентонит (2 : 1). Проявителем служит смесь лигроин-бензол (3 : 1). 2,4-динитрофенилгидразоны I и пинокамфона имеют интенсивную желто-оранжевую окраску, фенхона — менее интенсивную желто-оранжевую, карвона — красную, анисового альдегида красно-оранжевую. Метод позволяет открыть 1—5 *мг* I в 100 *мл* напитка. Для колич. определения I пользуются хроматограммами сравнения. Э. Г.

26057. Колориметрический экспресс-метод определения воды в растворителях. Хорошая Е. С., Авилов А. А., Ковригина Г. И., Королева З. А., Завод. лаборатория, 1955, **21**, № 5, 542—543

В сухой мерный цилиндр вливают 50 *мл* испытуемого р-рителя, вносят 2 *г* обезвоженной $CuSO_4$, взбалтывают и через 2 мин. сравнивают окраску осадка со шкалой эталонов, составленной по спец. приготовленным смесям р-рителей с известным содержанием влаги. Сравнительные испытания описанного метода с методом дистилляции дали удовлетворит. результаты. И. Э.

26058. Изучение методов испытания чистоты. IX. Проба на допустимую мутность. Ильвер, Яккеротт, Реймерс (Undersøgelser over renhedsprøver. IX. Graenseprøve for uklarhed. Ilver K., Jackerott Aa, Reimers F.), Dansk tidsskr. farmaci, 1955, **20**, № 7, 153—171 (дат.; рез. англ.)

Чистоту медикаментов устанавливают методом сравнения их опалесценции с опалесценцией эталона стандартной водно-спиртовой суспензии $BaSO_4$. Для приготовления эталона 1 *мл* р-ра $BaCl_2$ (0,5 *мг* Ba^{2+} на 1 *мл* 85%-ного C_2H_5OH) вносят в пробирку и при встряхивании добавляют 1 *мл* 1 *M* H_2SO_4. Через 5 мин. добавляют 10 *мл* воды. Смесь пригодна для оценки степени помутнения медикаментов в течение 20 мин. после добавления воды. Испытание проводят при дневном свете в прозрачной пробирке из бесцветного стекла на черном фоне. В отсутствие видимой мути стандартный р-р разбавляют 50 *мл* воды. Сообщение VIII см. РЖХим, 1955, 611. Н. М.

26059 Д. К определению перекисей в жирах ферриродановым методом. Вальзер (Beitrag zur Messung der Fettperoxyde mit der Ferrithiozyanatmethode. Walser Rudolf. Diss. techn. Wiss. ETH, Zürich, 1954), Schweiz. Buch., 1955, **B 55**, № 1, 50 (нем.)

См. также: Элементарный органич. анализ 8407Бх. Хроматография 8410Бх, 8412—8417Бх, 8419Бх, 8420Бх, 8422Бх, 8426Бх, Др. вопр. 26649; 8398Бх, 8399Бх, 8410Бх, 8424Бх, 8432Бх, 8441Бх, 8446Бх, 8456Бх, 8457Бх

ОБОРУДОВАНИЕ ЛАБОРАТОРИЙ. ПРИБОРЫ, ИХ ТЕОРИЯ, КОНСТРУКЦИЯ, ПРИМЕНЕНИЕ

26060. Анализатор для низкоэнергетических γ-излучателей в смеси радиоактивных ядер. Апсон, Конналли, Лебёф (Analyzing for low-energy gamma emitters in a radionuclide mixture. Upson U. L., Connally R. E., Leboeuf M. B.), Nucleonics, 1955, **13**, № 4, 38—42 (англ.)

Люминесцентный γ-спектрометр использовался для измерения активности Pu по γ-лучам 100 *кэв* в присутствии сильно активных продуктов деления. Снижение фона, связанного с высокоэнергетич. γ-излучением осколков деления, достигалось помещением системы образец-кристалл [NaJ(Tl)] в среду с малым *z*, применением тонкого кристалла и электрич. компенсирующей схемы, вычитающей остаточный фон и позволяющей получать отсчеты, соответствующие только Pu. Установка позволяет определять активность Pu на фоне в 2000 раз более сильной активности осколков деления. А. П.

26061. «Камера Годоскоп» — новый прибор для ядерных исследований. Конверси, Гоццини (The «hodoscope chamber»: a new instrument for nuclear research. Conversi M., Gozzini A.), Nuovo cimento, 1955, **2**, № 1, 189—191 (англ.)

Описан прибор, позволяющий исследовать движение отдельных частиц и электромагнитные взаимодействия. Использовано явление свечения ионизированных газов

под действием сильного электрич. поля. Камера (К) представляет собой конденсатор из 14 Al-плоских пластин размером 22 × 44 × 0,3 *см*, попарно соединенных между собой. В промежутках между пластинами помещены тонкостенные стеклянные трубки (длина 22 *см*, внутренний диам. 0,7 *см*), наполненные Ne при давл. 35 *см* рт. ст. Частицы двигаются перпендикулярно оси трубок. Вне К находятся счетчики, работающие по схеме совпадений, и импульсная высоковольтная схема, подающая на камеру импульс 20 *кв* мощностью 250 *квт* (поле 10 *кв/см*) продолжительностью 2 μ сек. через несколько десятых μ сек. после регистрации прошедшей частицы. Светящиеся треки фотографируются. Установлено, что К работает стабильно в электрич. поле 5—10 *кв/см* и что время рекомбинации ~0,1 сек. Отмечена невозможность применения других газов, кроме инертных. Указана возможность использования К в магнитном поле для наблюдения редких взаимодействий. Приведены снимки, иллюстрирующие работу К. А. Б.-З.

26062. Трехступенчатая схема совпадений для быстрых импульсов. Глетли, Лёнфе, Штолль (Dreifach-Koinzidenzmischstufe für schnelle Impulse. Glättli H., Loepfe E., Stoll P.), Helv. phys. acta, 1955, **28**, № 4, 364—366 (нем.)

Предложена схема для измерения возбужденного состояния Be^8, на входе которой применены три умножителя 1P21 с кристаллами стильбена. Импульс на пути от умножителя к триггерной ступени EFP-60 нормируются по ширине $4 \cdot 10^{-8}$ сек. и высоте 1,2 *в*. Нормированные импульсы поступают в смесительную ступень, состоящую из 2 симметричных каналов на трех кристаллич. диодах. В один канал поступают только случайные импульсы, вычитаемые после из числа импульсов другого канала. Импульсы, прошедшие каналы, удлиняются RC-цепочкой с диодом до 30 мсек. После усиления сигналы подают на счетчики полных и случайных импульсов. А. Л.

26063. Ядерный спектрометр для тяжелых частиц. Часть II. Рабочие характеристики, качество фокусировки. Милейковский (A nuclear spectrometer for heavy particles. Part II. Performance and focusing properties. Mileikowsky Curt), Arkiv. fys., 1954, **7**, № 1-2, 33—46 (англ.)

Продолжение описания большого (радиус средней траектории 40 *см*) магнитного спектрометра с двойной пространственной фокусировкой (часть I, Arkiv fys., 1951, **4**, № 16, 337). Аксиально-симметричное поле спектрометра падает, как $1/\sqrt{r}$. Источник и детектор вынесены из магнитного поля, чтобы облегчить изучение ядерных р-ций на заряженных частицах. Угол поворота частиц в магните 191,4°. Поле в магните поддерживается с точностью ±0,01%. На примере α-спектра ThC продемонстрирована разрешающая сила прибора, равная 0,14% при работе с пропорциональным счетчиком и 0,10% — при фотографич. регистрации частиц. Телесный угол, используемый установкой, достигает $0{,}43 \cdot 10^{-2}$ *стерадиан*. Л. Г.

26064. Никелевый диффузионный фильтр для водорода. Гаррисон, Хоббис (Nickel diffusion leak for hydrogen. Harrison E. R., Hobbis L. C. W.), Rev. Scient. Instrum., 1955, **26**, № 3, 305—306 (англ.)

Предложена конструкция Ni-диффузионного фильтра для очистки H_2, используемого при получении протонных пучков большой интенсивности. Фильтр состоит из Ni-спиральной трубки с внутренним диам. ~0,76 *мм*, толщ. стенок ~0,1 *мм*, длиной 152 *см*, намотанной на кварцевую трубку. Фильтр помещен в вакуумный стеклянный баллон. H_2 под атмосферным давлением пропускается через Ni-трубку, которая подогревается пропусканием через нее электрич. тока. Скорость диффузии H_2 дается соотношением $q = \text{const} \cdot p^{1/2}/d$ для $r \gg d$, где p—давление водорода, r — средний радиус трубки, d — толщина трубки. А. Б.-З.

26065. Диффракция нейтронов при использовании лабораторного реактора. Шалл (Neutron diffraction with a research reactor. Shull C. G.), U. S. Atomic Energy Comm. Repts, 1954, AECU-2900, 143—153 (англ.)

Кратко описаны два нейтронных спектрометра. Возможности метода иллюстрируются изменением структуры KH_2PO_4 в точке Кюри и при низких т-рах, а также установлением электронной конфигурации в атоме U и в UD_3. А. Б.-З.

26066. Градуировочные графики и ширина спектральных линий в дуговом разряде переменного тока. Нагибина И. М., Изв. АН СССР, сер. физ., 1955, **19**, № 1, 25—27

Исследована ширина спектральных линий в зависимости от конц-ии в дуге переменного тока для Mn II 2949, Pb I 2873, Cd I 3261 А. При малых конц-иях линий наблюдалась линейная зависимость между логарифмом относительной интенсивности и логарифмом конц-ии. Ширина спектральных линий в области прямолинейного участка не изменяется. Расширение спектральных линий наблюдалось в области тех значений конц-ии, которые отвечают отклонению градуировочного графика от прямой. Для получения истинной ширины линии вычислялась аппаратная функция. Установлено, что для исследуемых линий в области конц-ии, где имеется расширение линий, наблюдается линейная зависимость ширины линии от конц-ии. При больших конц-иях наблюдалось самообращение. Изучалось влияние посторонних атомов на ширины линий Mn II 2949 А в тройных и более сложных р-рах. Полученная линейная зависимость может быть использована для колич. спектрального анализа р-ров и порошков. Е. М.

26067. Различные практические осуществления скользящих искр для спектроскопии в дальней ультрафиолетовой области. Роман, Баллофе (Différentes réalisations pratiques d'étincelles glissantes pour la spectrographie dans l'ultraviolet lointain. Romand Jacques, Balloffet Germaine), J. phys. et radium, 1955, **16**, № 6, 489—490 (франц.)

Описываются усовершенствованные конструкции держателей электродов для скользящей искры. Чтобы устранить мешающие линии материала держателей электродов, последние изготовлялись из Al. При этом спектр почти исключительно состоит из линий электродов, а линии Al и кислорода весьма малочисленны. При держателях описанной конструкции и Fe-электродах достаточно было для получения спектра Fe в области 2000—1100 А иметь 20 искр (экспозиция 40 сек.) и 40 искр в области 700—1100 А. В. Д.-К.

26068. Два простых спектроинтерференционных метода исследования дисперсии в видимой и ультрафиолетовой области спектра. Горбань И. С., Шишловский А. А., Ж. техн. физики, 1955, **25**, № 7, 1297—1306

Первый метод основан на использовании диффракции Френеля на границе раздела двух прозрачных сред. Главной частью установки является двухкамерная кювета. При заполнении обеих камер разными жидкостями на спектрограмме возникают интерференционные полосы, положение которых зависит от величины разности хода. Метод дает возможность измерять дисперсионные кривые жидкостей при отсутствии известного значения показателя преломления для какой-либо длины волны. Второй метод основан на сочленении интерферометра типа Релея со спектрографом. Между окуляром интерферометра и щелью

спектрографа устанавливается осветительная линза, проектирующая интерференционную картину на щель спектрографа. Метод пригоден для исследования аномальной дисперсии света в р-рах с точностью до $1 \cdot 10^{-6}$. Е. М.

26069. **Автоматический спектрофотометр для УФ- и видимой областей спектра. II. Фос** (Automatische Spektralfotometer im UV- und sichtbaren Spektralbereich. II. Vos J. de), Arch. techn. Messen, 1955, № 233, 137—140 (нем.)

Разобраны принципы полной автоматизации двухлучевого спектрофотометра, у которого первый монохроматич. луч раздваивается вибрирующим зеркалом. Световые потоки после прохождения среды сравнения и пробы регистрируются одним фотоэлементом или фотоумножителем, электрич. сигналы которого после усиления сравниваются и полученные результаты записываются. Этим обеспечивается равная чувствительность по всему спектру и независимость от непостоянства излучения. Щель спектрометра автоматически устанавливается на пропускание постоянной полосы спектра или на пропускание постоянной энергии. Скорость смены монохроматич. волны ограничена инерцией самописца и временем установки щели. Эмпирически установлена связь между скоростью спектральной съемки w, данным разрешением A и данной точностью g: $gA^2\sqrt{w} = \text{const}$. Повышение разрешения фотометра снижает фотометрич. точность, поэтому следует выбирать разумный компромисс. Для примера разобрано устройство автоматич. спектрофотометра Бекмана, модель DK, средняя точность которого 0,3%. Часть I см. РЖХим, 1956, 1246. А. Л.

26070. **Светосила спектрометров с призмами, диффракционными решетками или эталонами Фабри — Перо. Жаккино** (The luminosity of spectrometers with prisms, gratings, or Fabry — Perot etalons. Jacguinot Pierre), J. Opt. Soc. America, 1954, **44**, № 10, 761—765 (англ.)

Выведены ф-лы для светового потока как функции эффективной разрешающей способности и размеров диспергирующей системы различных типов спектрометров (С). Проведено сравнение светосилы С при условиях одинаковой разрешающей способности и одинаковых размеров диспергирующей системы (площадь основания призмы, площадь диффракционной решетки и площадь пластин эталона). Сравнение С с призмой и с диффракционной решеткой показывает, что отношение световых потоков на выходе С всегда меньше единицы. Таким образом, призма всегда менее светосильна во всех областях длин волн и для различных материалов, употребляющихся для изготовления призм. Обычно это отношение не превышает 0,13. Сравнение С с диффракционной решеткой с эталоном Фабри—Перо затруднено необходимостью сравнивать приборы с равной площадью диспергирующей системы и применять эталон Фабри — Перо, как правило, с дополнительным монохроматором. В простейшем случае (отдельный эталон Фабри — Перо) светосила эталона в 30—400 раз больше светосилы С с диффракционной решеткой, в зависимости от угловой высоты щели последнего. Э. Т.

26071. **Инфракрасный регистрирующий анализатор. Смит** (A recording infrared analyzer. Smith V. N.), Instruments, 1953, **26**, № 3, 421—427 (англ.)

Детально описана конструкция двухлучевого регистрирующего ИК-газоанализатора. Прибор состоит из источника света (нихромовая лента при т-ре 525°), светоделительного модулирующего диска (частота прерываний 20 *гц*), двух газовых фильтров, двух кювет с двумя селективными приемниками ИК-радиации оптико-акустического типа и усилительно-регистрирующей части. Для выделения определенных спектральных участков применен модулирующий диск с секторами, изготовленными из различных селективно пропускающих ИК-радиацию кристаллов. Сигналы от двух конденсаторных микрофонов подаются на вход усилителя переменного тока, затем выпрямляются синхронным детектором и снова усиливаются усилителем постоянного тока, выход которого соединен с регистрирующим электронным потенциометром, записывающим отношение сигналов. Приведены результаты использования прибора при непрерывном анализе состава газовых смесей в лабор. условиях. Точность определения этана или этилена в хлористом этиле составляла $\pm 0{,}5\%$. При анализе изобутана в нормальном бутане ошибка была менее $\pm 0{,}4\%$, а при определении следов CO в потоке газовой смеси различного состава ошибки еще меньше. Я. Г.

26072. **Усилительное устройство для инфракрасного спектрофотометра. Марков М. Н.**, Ж. техн. физики, 1954, **24**, № 10, 1867—1875

Подробно описаны схема и принцип действия электронного усилителя для автоматич. ИК-спектрофотометра с использованием в качестве приемника ИК-радиации Bi-болометра. Миним. напряжение, которое может быть измерено, составляет $2 \cdot 10^{-9}$ *в*, что соответствует потоку радиации $6 \cdot 10^{-9}$ *вт*. Коэфф. усиления $3{,}5 \cdot 10^9$. Применен метод усиления низкочастотного сигнала (9 *гц*) от болометра на несущей высокой частоте (4000 *гц*). Постоянные времени усилительного устройства равны 0,25; 0,5; 1 и 2 сек. Стабильность усиления высокая. Это позволяет использовать усилительное устройство для непосредственного измерения малых потоков ИК-радиации. Усилительное устройство может быть применено как с выходом на сервомотор (мощность 13 *вт*), так и с выходом на самописец типа ЭПП-09. А. М.

26073. **Применение светосильного по потоку монохроматора с фотоэлектрической регистрацией в спектроскопии комбинационного рассеяния света. Бобович Я. С., Гуревич Д. Б.**, Изв. АН СССР, сер. физ. 1955, **19**, № 1, 48—49

Описан метод улучшения пороговой чувствительности и разрешающей способности фотоэлектрич. установки благодаря применению монохроматора, светосильного в отношении светового потока. В описанной установке монохроматор имел действующее отверстие 180 *мм* и щель 50 *мм*. Схема автоколлимационная. Применялся двухкомпонентный стеклянный объектив с диам. 180 *мм* и фокусным расстоянием 1200 *мм*. Для дисперсии света служила плоская диффракционная решетка 600 штрихов на 1 *мм*. Приемником энергии служил фотоумножитель. Запись спектра фотографич. Этим путем была зарегистрирована линия ртути 843 $см^{-1}$ с ошибкой $< \pm 4{,}6\%$. Ошибка в измерении интенсивных линий составляет 1—3%. Оценка пороговой чувствительности произведена по записи спектра комб. расс. смеси, состоящей из 95%, CCl_4 и 5% 2,2,3-триметилбутана. Разрешение в спектре 10—12 $см^{-1}$. Исследовалась возможность применения описанной установки к поляризационным изменениям в спектрах предельных углеводородов. Получена точность $\pm(4—8)\%$. Е. М.

26074. **Фотометр для быстрой регистрации спектров поглощения. Тевс, Любберс** (Ein schnellregistrierendes Absorptionsspektralphotometer. Thews G., Lübbers D.), Z. angew. Phys., 1955, **7**, № 7, 325—331 (нем.)

Описан двухлучевой спектрофотометр с фотоэлектрич. регистрацией для быстрых исследований в видимой УФ- и близкой ИК-области спектра, необходимый для решения физиологич. проблем. Спектрофотометр удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым к таким

приборам, и позволяет разрешать в видимой области спектра полосы, расположенные друг от друга на 1 *мμ* со скоростью измерения 20 точек в секунду (т. е. участок в 300 *мμ* регистрируется на 0,5—1 мин.) с точностью < 1%. Приведены схемы одно- и двухлучевых приборов, усилительной части и полученные кривые поглощения. Е. П.

26075. О возможности выправления кривых почернения. Морелло (Über die Möglichkeit der Ausrichtung der Schwärzungskurve. Morello Bartolomeo), Mikrochim. acta, 1955, № 2—3, 390—409 (нем.; рез. англ., франц.)

Рассмотрена возможность построения прямолинейной спектрографич. диаграммы на основе ур-ния изогнутой части кривой $D = f(\lg I)$, где D — почернение и I — интенсивность. Установлено отсутствие закономерности изменения фактора контрастности γ и предельного почернения D_f даже среди фотопластинок одной серии. Приведены графики ошибок, вызываемых возможными колебаниями γ и D_f. Даны метод построения прямолинейного графика преобразованного почернения $D_t = F(\lg I)$, ф-лы для вычисления D_f, D_t и предельной интенсивности I_f и графики зависимости от γ констант, входящих в ур-ния: $D_t = [\gamma - K' + \sqrt{K'' - K'''(D_f - D_c)}] + D_f$, $D_f = D_r - [\xi - \gamma \times \sqrt{B - C(D_r - D_c)}]$; $\lg I_f = -A + \sqrt{B - C(D_r - D_c)}$, где D_r — почернение любой точки прямолинейной части кривой почернения; D_c — почернение любой точки кривой почернения; ξ, K', K'', K''', A, B, C — константы. Описано простое приспособление для пользования графиком $D_t = f(\lg I)$. Приведен пример определения B в стали, а также Ag и Cu в свинце с помощью данного графика. А. Л.

26076. Исследование фотометрических свойств «спектральных» пластинок типов I, II и III, выпускаемых фабрикой № 2. Фришберг А. А., Изв. АН СССР, сер. физ., 1955, **19**, № 1, 131—132

Исследована зависимость коэфф. контрастности от длины волны света, начало области нормальных почернений, микронеоднородность и макронеоднородность эмульсий. Получено 520 характеристич. кривых в интервале длин волн 2100—4400 А, по которым определена величина контрастности. Для пластинок типа I и II в интервале 2500—3300 А область нормальных почернений начинается с $S = 0{,}4$—$0{,}5$, для пластинок типа III с $S = 0{,}7$—$0{,}8$. Макронеоднородность сильнее проявляется у пластинок типа I. Микронеоднородность для пластинок типа I приводит к ошибкам в спектрографич. анализе 0,8—1%, для типа II 1,5—2,0%, для типа III 2,0—2,5%. Е. М.

26077. Изменения, способствующие увеличению точности спектрофотометра Бекмана модели DU. Стениус ((Instrumental changes for increasing the precision of the Beckman spectrophotometer, model DU. Stenius Åke S:son), Acta chem. scand., 1955, **9**, № 4, 702—706 (англ.)

Для повышения точности спектрофотометра Бекмана DU предложен ряд изменений в конструкцию прибора: батареи сеточного смещения помещаются в отдельном кожухе; стабилизируется напряжение водородной лампы; применяется стабильная W-лампа; повышается качество переключателей; применяются спец. силикагелиевые осушители со стеклянными окнами для того, чтобы снаружи визуально контролировать состояние силикагеля; устанавливается увеличительное стекло на шкале микроамперметра. Е. П.

26078. Новейшие достижения в области спектроскопического анализа с прямым отсчетом. Мензис, Скиннер (Recent advances in direct reading spectroscopic analysis. Menzies A. C., Skinner J.), Mikrochim. acta, 1955, № 2—3, 614—629 (англ.; рез. франц., нем.)

Описаны два прибора для колич. анализа в области длин волн 1940 А. Первый — трехметровый спектрограф с плоской диффракционной решеткой. Для регистрации определенных линий спектра в приборе установлено 30 фотоумножителей. Спектр развертывается в вертикальной плоскости. Для этой же цели использовался спектрограф с фотоэлектрич. приставкой, состоявшей из 11 фотоумножителей. Приведены примеры различных колич. анализов сплавов металлов. Ba, Ca, P и Zn обнаруживались при конц-иях 0,015—0,5% с точностью 0,0006—0,003%. Анализ Cu, Mg, Si, Fe, Mn, Ni, Al, Be, Sn, Pb и Ti менее точен. Результаты анализа получались в виде цифр на счетчиках (процентов) и одновременно печатались на бумаге. Особое внимание уделено устранению погрешностей, связанных с изменениями в приборе при изменении окружающей т-ры. Е. П.

26079. Из научного завещания Я. М. Эдера. Свейда (Aus J. M. Eders wissenschaftlichem Vermächtnis. Svejda H.), Mikrochim. acta, 1955, № 2—3, 740—743 (нем.)

Кратко описана выставка спектральной аппаратуры Эдера на V Международном коллоквиуме по спектроскопии в Гмунде. А. Л.

26080. Быстрорегистрирующий фотометр для расшифровки спектральных данных. Юнкес, Салпетер (Ein Schnellregistrierphotometer zur Auswertung von Spektralaufnahmen. Junkes J., Salpeter E. W.), Mikrochim. acta, 1955, № 2—3, 534—541 (нем.; рез. англ., франц.)

Фотометр переделан из электродинамич. осциллографа. Осциллограф имеет 2 самописца для записи в прямоугольных координатах и 6 скоростей подачи бумаги от 1 до 40 *см/сек*. Для фотометрирования добавлен фотометр линейных спектров, в котором фотоэлемент заменен двумя фотоумножителями, позволяющими вести одновременную или раздельную расшифровку двух спектров. Недостатком конструкции является недоработанная подача фотопластинок. Фотометр может быть применен как увеличитель спектров (за 1 мин. увеличивает в 50—100 раз 12-*см* спектр), для измерения длин волн спектральных линий, для измерения интенсивности спектральных линий, напр. в промежуточных стадиях процессов, для регистрации спектров от призмы объектива при астрономич. наблюдениях и для прямого измерения абсорбционных спектров. А. Л.

26081. Применение инфракрасного спектра для газового анализа. Уилкс (Consider infrared for gas analysis. Wilks Paul A., Jr), Petrol. Refiner, 1955, **34**, № 2, 155—158 (англ.)

Описана методика работы и техника расчета данных анализа светильного углеводородного газа, проведенного с помощью ИК-спектрометра. Точность результатов анализа ~0,2%, точность исследования фракционированной перегонкой ~2%. Анализ газовой смеси из 5 углеводородов длится несколько минут. Прибор может быть приспособлен для непрерывного автоматич. заводского контроля. При содержании в исследуемом газе >10 углеводородов и необходимости определения N_2 и H_2 рациональнее применять масс-спектрометр. Н. В.

26082. Зеркала интерферометра Фабри — Перо из многих слоев диэлектрика. Пензелин, Штейдель (Fabry — Perot-Interferometerverspiegelungen aus dielektrischen Vielfachschichten. Penselin Siegfried, Steudel Andreas), Z. Phys., 1955, **142**, № 1, 21—41 (нем.)

Описаны зеркала Фабри — Перо, приготовленные нанесением диэлектрич. в-в в высоком вакууме. По-

крытия зеркал состоят из чередующихся слоев диэлектриков толщиной в $\lambda/4$ с различными показателями преломления. В области 3000—4000 А применяется $PbCl_2$ и MgF_2, для областей $\lambda > 4000$ А ZnS и криолит. Отражательная способность этих слоев достигает 97% при средней абсорбции 0,9% для ZnS — криолит и 1,9% для $PbCl_2$— MgF_2. Юстировка эталона с покрытиями $PbCl_2$— MgF_2 производится по первому побочному максимуму. Отмечается большая стойкость диэлектрич. слоев к воздействию атмосферной влаги. В. Л.

26083. Поверхностная микроинтерферометрия. Последние достижения и описание нового интерферометра. Перри (Surface micro-interferometry. Recent developments and description of new interferometer. Perry J. W.), Research, 1955, **8**, № 7, 255—261 (англ.)

Краткий обзор последних достижений в области поверхностной микроинтерферометрии и описание новой модели поверхностного микроинтерферометра (МИ) с независимым ходом эталонного луча. МИ имеет спаренные 4-*мм* объективы (численная апертура 0,65) или замещающие их 16-*мм* (численная апертура 0,30). Предел фокусировки ~100 *мм*. Источниками света служат ртутная лампа (монохроматич. излучение 5461 А) и лампа белого света. Имеется устройство для фотографирования на пластинках 6 × 9 *см* при 78- и 360-кратном увеличении. МИ предназначен для разнообразных исследований качества обработки, износа, структуры поверхностей, а также для биофизич. исследования бактерий, биологич. образцов и т. п. Л. Д.

26084. Метод одновременного вращения двух поляризующих призм. Джеррард (A method for the simultaneous rotation of two polarizing prisms. Jerrard H. G.), J. Scient. Instrum., 1955, **32**, № 2, 77—78 (англ.)

Описано приспособление, позволяющее одновременно вращать две поляризующие призмы (П). Прибор точен, компактен, прост и может быть применен в случаях, когда П не могут быть жестко связаны. Вращение передается с помощью двух шкивов, сидящих на общей оси, к таким же шкивам с держателями П посредством гибкой передачи (нить диам. ~0,5 *мм*). Шкивы представляют собой отрезки винтов большого диаметра. Нить дважды обматывает ведомые шкивы по нарезке и закрепляется в ведущих шкивах. П вращаются на ⩾ 680° в зависимости от длины нарезки на шкивах. Натяжение нитей осуществляется спец. пружинным устройством. Л. Ж.

26085. Компенсационный шунтирующий стабилизатор для источников света микроденситометров. Коэн (A shunt-compensated stabilizer for microdensitometer light sources. Cohen E.), J. Scient. Instrum., 1954, **31**, № 10, 387 (англ.)

Часть светового потока от лампы денситометра при помощи 90-градусной призмы с полупрозрачной отражающей гранью направляется на вакуумный фотоэлемент типа 90CV, фототок которого подается на усилитель постоянного тока и затем на сетки двойного триода 6SN7. Напряжение на лампу денситометра подается с накального трансформатора, включаемого через небольшой разделительный трансформатор. Между концами вторичной обмотки разделительного трансформатора и средней, заземленной точкой обмотки, включены через сопротивления (10 *ком*, 6 *вт*) оба триода лампы. Флюктуации светового потока вызывают изменения в анодных токах ламп; при этом меняется шунтирующее действие схемы и соответственно меняется накал лампы денситометра. Э. Т.

26086. Высокочувствительная установка с частотой 9200 *Мгц* для электронного парамагнитного резонанса. Иберсфельд (Réalisation d'un appareillage de grande sensibilité pour da résonance paramagnétique électronique à 9 200 MHz. Uebersfeld Jean), Onde électr., 1955, **35**, № 338, 492—494 (франц.)

Генератор клистронный; образец помещается в резонансную полость с высокой добротностью (5000—6000 для полости, содержащей образец с небольшими диэлектрич. потерями, 3000 для водн. р-ров). Измеряется отраженный от полости сигнал. Приняты меры для увеличения отношения сигнал : шум. Модуляция постоянного магнитного поля производится на частоте 50 *гц*, амплитуды модуляции 150, 300 или 600 *э*, что достаточно для наблюдения любой сверхтонкой структуры линий. Установка позволяет обнаружить в образце парамагнитные центры в кол-ве 10^{16}—$5 \cdot 10^{16}$ (2-валентный Mn). 10^{-8} молей твердого дифенилпикрилгидразила ($5 \cdot 10^{15}$ парамагнитных центров) дают интенсивный резонанс; резонанс обнаружен в облученных сахаре, стеклах и аминокислотах. К. В.

26087. Установка для изучения парамагнитного и ферромагнитного резонанса на частоте в 9000 *Мгц*. Польве (Appareillage pour l'étude de la résonance paramagnétique et ferromagnétique à 9 000 mégacycles/s. Paulevé Jean), Onde électr., 1955, **35**, № 338, 494—495 (франц.)

Установка содержит: клистронный генератор, устройство для модуляции амплитуды радиочастотного поля, высокочастотный мост, плечами которого являются прямоугольный резонатор (в последнем помещаются образец, фазовращатель и аттенюатор), и кристаллич. детектор. Фазовращатель позволяет настроить установку для наблюдения поглощения или дисперсии. Поглощение обнаруживается по изменению добротности резонатора с образцом; чувствительность установки к изменениям добротности 10^{-4}. К. В.

26088. Получение весьма однородного магнитного поля для изучения тонкой структуры ядерного магнитного резонанса. Понтье (Réalisation des champs magnétiques trés homogénes pour l'étude des structures fines en résonance paramagnétique nucléaire. Pontier Jacques), Onde électr., 1955, **35**, № 338, 481—484 (франц.)

Описана конструкция и дан расчет магнитного поля электромагнита, выполненного в форме двух катушек (К) в положении Гельмгольца. К не содержат ферромагнитного сердечника, что исключает неоднородности поля. Для намотки К использовались полосы из сплава Cu и Ag (0,087% Ag) сечением 0,2 × 45 *мм*; этот сплав сохраняет свои свойства до 350°. Изоляция между слоями — из стеклянного полотна, пропитанного кремнием. Каркас из сплава Mg и латуни; восприимчивость этого сплава меньше или равна восприимчивости воды. Расстояние между К может изменяться. Путем перемещения К добиваются строгого совпадения магнитных осей К. К в 820 витков имела внутренний и внешний радиусы 20 и 70 *см* и сопротивление 2,22 *ом* при 20°. Охлаждение К производилось потоком воздуха. Путем расчета найдены отношения $H:I$ (H— напряженность магнитного поля, I — сила тока) в различных точках поля К. Максим. поле в центре системы равно 39,40 *э/а*. Однородность поля в пределах образца (0,5 *см*³): $\Delta H/H \approx 10^{-8}$, что достаточно для наблюдения тонкой структуры ядерного резонанса. Описывается электронная часть установки: генератор высокой частоты, детектор, усилитель низкой частоты, дифференцирующая ячейка, а также устройство для модуляции магнитного поля. Модулирующая К имела отношение $H : I = 0,7$ *э/а*. К. В.

26089. К изучению техники ядерного резонанса. Манус, Мерсье, Бене, Дени, Экстерман (Contributions à l'étude des dispositifs de résonance nucléaire. Manus C., Mercier R.,

Béné G., Denis P., Extermann R.), Onde électr., 1955, **35**, № 338, 477—478 (франц.)

Описаны две установки для наблюдения ядерного резонанса (ЯР). Первая содержит генератор колебаний от 350 *кгц* до 4 *Мгц* с транзитронной связью и с автоматич. стабилизацией амплитуды. Это достигается использованием обратной связи выхода пушпульного каскада с сеткой лампы. Устройство питается от нескольких отдельных источников стабилизированного (до 10^{-4} *в*) напряжения. Генератор термостатирован с точностью $\pm 0{,}03°$. Магнитное поле переменное; установка позволяет изучить явления релаксации в переменном поле. Вторая установка позволяет изучать ЯР в постоянном магнитном поле благодаря тому, что частота генератора модулируется; это достигается наложением на конденсатор в резонансном контуре генератора, модулирующего напряжения от генератора низкой частоты. Цепь приемника модулируется идентично, что позволяет принимать сигнал без искажений. Преимуществом установки является отсутствие модуляции постоянного поля. К. В.

26090. Новый тип радиочастотного спектрографа, который, в частности, можно использовать в установках для работы на низких температурах и для измерения магнитного поля. Габийар (Un noveau type de spectrographe hertzien particulièrement adapté à la réalisation de dispositifs cryogéniques et de mesureurs de champ magnétique. Gabillard Robert), Onde électr., 1955, **35**, № 338, 478—480 (франц.)

Разрешающая сила радиочастотного спектрографа определяется отношением напряжения сигнала к уровню шумов (СШ) на выходе спектрографа. Шумы возникают в самой индуктивной катушке, в которой находится образец, и в других элементах цепи. Автор пользуется для отношения СШ катушки ф-лой: $\rho = 4\pi^2 f_0 InSv / (kT\Delta fr)^{1/2}$, где k — постоянная Больцмана, f_0 — резонансная частота; т-ра T и полоса пропускания установки Δf выбираются исследователем и в дальнейшем не изменяются. Чтобы получить наибольшее отношение СШ, фактор заполнения I должен быть возможно большим. Из отношения $nS : r$ (n — число витков катушки, S и r — ее сечение и сопротивление) следует, что добротность и самоиндукция L катушки также должны быть возможно большими. Однако величину L нельзя брать произвольной. В схеме Блоха для ядерного резонанса индуктивная катушка соединяется с сеткой усилительной лампы; в этом случае должно выполняться условие: $f_0 = 1/2\pi\sqrt{L(C_1 + C_2)}$, где C_1, C_2 — паразитные емкости, включенные параллельно с катушкой. Автор предлагает последовательно с катушкой включать некоторую емкость; это позволяет увеличить L (следовательно, и ρ) в несколько раз. Приведены некоторые практич. схемы соединений, которые позволяют удалять катушку от лампы на большое расстояние. К. В.

26091. Многоканальный прибор для флуоресцентной рентгеновской спектроскопии. Кэмп, Хаслер, Джонс, Зейц (Multichannel instruments for fluorescent X-ray spectroscopy. Kemp J. W., Hasler M. F., Jones J. L., Zeitz Louis), Spectrochim. acta, 1955, **7**, № 3, 141—148 (англ.)

Кратко описан лабор. и промышленный рентгеновский квантометр (ЛРК и ПРК) для флуоресцентного анализа. Использованы три типа спектрометров: без отражения, с отражением от плоского и изогнутого кристаллов. Отмечена возможность применения спектрометра с плоским кристаллом (пластинка 200 LiF) для определения толщины металлич. покрытий. Спектрометр с плоским кристаллом используется в области 1—3A, а с изогнутым — в области 1—4A. Дана блок-схема приемника рентгеновских лучей с Г.—М.-счетчиком, приспособленным для измерения интегральной интенсивности рентгеновских лучей, путем регистрации числа отсчетов за определенный промежуток времени или регистрации времени, за которое должно произойти заранее установленное число отсчетов. ЛРК и ПРК имеют 8 рабочих положений вокруг трубки, причем приемники лучей расположены так, чтобы принимать излучение от двух положений образца, одно из которых служит эталоном. Предусмотрен механизм перемещения приемников. В ПРК W-антикатод рентгеновской трубки расположен на расстоянии 5,6 *см* от образца. Отверстие в Pb-экране пропускает излучение только на ограниченную часть поверхности образца. Имеется поворотный механизм для тонкой юстировки в процессе работы прибора. Предусмотрена регулировка оси коллиматора для совмещения ее с осью вращения кристалла, что позволяет получать высокое разрешение. Приведена таблица, характеризующая схему питания рентгеновской трубки. ЛРК и ПРК непригодны для исследования малых конц-ий элементов с атомным номером <20. Электронная схема с Г.—М.-счетчиком позволяет измерять отношение интенсивностей с точностью 0,1—0,2%, применение сцинтиллятора обеспечивает точность 0,1—0,5%. А. Б.-З.

26092. Новые пути и новые данные рентгеноспектроскопии. Херглоц (Neue Wege und Ergebnisse der Röntgenspectroskopie. Herglotz H.), Mikrochim. acta, 1955, № 2-3, 684—695 (нем.; рез. англ., франц.)

Описана аппаратура для рентгеноспектрального анализа и камера обратной съемки. Рентгеновская трубка типа зеемановской с просвечиваемым анодом. Материал анода конденсирован на Al-фольге, закрывающей выходную щель. Исследуемый материал помещается вне трубки и возбуждается рентгеновским излучением. В камере обратной съемки для фокусировки исследуемого флуоресцентного спектра на фотопленку применен легко сменяемый поликристалл вместо монокристалла. Такая фокусировка обеспечивает высокую светосилу. При помощи предложенной аппаратуры исследован ряд элементов от Ti (22) до Zn (30), а также указана возможность применения ее для анализа жидкостей. Исследована интенсивность сателлитов линии Cr-K_{α_3} вторичного возбуждения, которая составляет от 1/2 до 1/3 интенсивности первичного возбуждения. Дан график подбора материала поликристалла в зависимости от длины волны первичного излучения. А. Л.

26093. Рентгеновская диффракционная камера для обратной съемки с изменяемыми углами падения. Бернар, Ривьер (Chambre de diffraction X pour examens en retour et sous incidence variable. Bernard René, Rivière Raymond), J. phys. et radium, 1954, **15**, № 6, 495—496 (франц.)

Кратко описана камера обратной съемки для получения рентгенограмм сплавов. Камера работает по принципу болиновской фокусировки. Кассета цилиндрическая (диам. 57,3 *мм*) с возможным поворотом вокруг своей образующей, проходящей через образец. Щель 0,2 *мм* подвижная, устанавливается соответственно условиям фокусировки. Образец плоский, устанавливается касательно к фокусирующей цилиндрич. поверхности и может вращаться вокруг нормали к исследуемой плоскости. Образец образует с первичным пучком угол 90 или 45°. Регистрируемый интервал углов отражения: 90—67 и 90—55° в первом случае и 90—32° во втором. М. У.

26094. Простая рентгеновская диффракционная вакуумная камера для измерения больших межплоскостных расстояний. Биссе, Айбалл (A simple

X-ray diffraction vacuum camera for measuring long spacings. Bisset D. C., Iball J.), J. Scient. Instrum., 1954, **31**, № 2, 55—56 (англ.)

Описана вакуумная камера для регистрации диффракционных линий, углы отражения для которых меньше 2°. Основой камеры является 30-*см* латунная труба, закрытая со стороны рентгеновской трубки Ni-фольгой, так как камера рассчитана на работу с излучением Cu-K_α. Фотопленка располагается внутри вакуумной камеры. Рентгеновский пучок выделяется тремя узкими щелями, параллельными линии фокуса трубки. Расстояние образец — пленка не определялось, так как камера калибровалась. Для калибровки употреблялись отражения, соответствующие межплоскостным расстояниям 50, 4, 103 и 153 Å, в стеаратах бария и октадециламина. М. У.

26095. Точная установка камеры. Фишер (Precession camera settings. Fisher D. Jerome), Acta crystallogr., 1955, **8**, № 9, 594 (англ.)

Приведено описание видоизмененного метода (Buerger M. J. The photography of the Reciprocal Lattice ASXRED, 1944, Monograph № 1) для точной установки дуг гониометрич. головки, который заключается в получении четырех снимков на одну и ту же пленку, причем кассета каждый раз поднимается на 2—3 *мм*. Первый снимок может быть сделан для плоскости большой дуги параллельной лучу или перпендикулярно кассете, второй — с поворотом на 180°, третий и четвертый — с поворотом на 90 и 270°. Если дуги гониометра расположены не точно, то конечные два верхние пятна Лауэ располагаются не на одной прямой. Концы верхнего пятна находятся на расстоянии *L мм* от правого или левого пятна. Такая же картина будет и для низших пятен, давая расстояние *S мм* для случая, когда плоскость малой дуги параллельна лучу. Отношения 60 L/4,26 и 60 S/4,26 дают поправку в минутах для большой и малой дуг (Fischer, Amer. Mineralogist, 1952, **37**, 1036). А. Б.-З.

26096. Ретгеновская камера для изучения жидкостей при повышенных температурах. Заржицкий (Chambre de diffraction de rayons X pour étude des liquides aux températures élevées. Zarzycki Jerzy (Georges), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 5, 480—481 (франц.)

Кратко описана рентгеновская камера для изучения жидкостей при т-рах до 1600°. Тонкая пленка жидкости удерживается капиллярными силами в зазоре между двумя пластинками из сплава Pt-Rh (20% Rh). Расплавление образца производится электрич. нагревателем. Т-ра определяется при помощи в-в с известной т. пл. Камера фокусирующего типа с монохроматором (изогнутый кварцевый кристалл). Регистрация спектров производится Г.-М.-счетчиком. Камера использовалась для изучения стекла при повышенной т-ре. А. Б.-З.

26097. О влиянии рентгеновских усиливающих экранов на резкость изображения. Клетт (Über die Zeichenschärfe von Röntgen-Verstärkerfolien. Klett Constantin), Z. angew. Phys., 1954, **6**, № 12, 556—560 (нем.)

Показано, что ухудшение резкости изображения при снимках с усиливающими экранами определяется двумя факторами: рассеянием света флуоресценции в экране и уменьшением разности почернений соседних участков снимка из-за увеличения жесткости излучения при его фильтрации экраном. Размеры зерен в-ва экрана не оказывают влияния на резкость изображения. К. А.

26098. Приспособление разборной рентгеновской трубки для получения тонкого фокуса. Вильямсон, Смолман (Modification of an early demountable X-ray tube to give a fine focus. Williamson G. K., Smallmann R. E.), J. Scient. Instrum., 1954, **31**, № 2, 68—69 (англ.)

Описаны изменения, введенные в разобранную структурную трубку фирмы Метрополитен Виккерс для получения острого штрих-фокуса размером 5 × 0,5 *мм*. Вакуумным уплотнением трубки служит резина; изолятор сделан из стекла пирекс. В устройстве точно сохраняется геометрия расположения электронной пушки при осуществлении необходимых перемещений как пушки в целом, так и отдельных частей. Кратко описано и показано на чертеже устройство электронной пушки, все основные элементы которой сделаны из инвара, для максим. уменьшения влияния теплового расширения на условия фокусировки. Отверстие в фокусирующем колпачке 18 × 7 *мм*. Расстояние до анода 10 *мм*, глубина погружения нити 6 *мм*, смещающее напряжение, наложенное на колпачок, 200 *в*. Катод представляет собой спираль из 10 витков торированной W-проволоки диам. 0,3 *мм*. Диаметр спирали ~1,5 *мм*. М. У.

26099. Недорогие рентгеновские детекторы. Йейтс (Inexpensive X-ray detectors. Yates E. Leighton), J. Scient. Instrum., 1954, **31**, № 8, 306 (англ.)

В связи с ранее опубликованной работой (РЖХим, 1956, 4276) автор сообщает, что в случаях, когда не нужна высокая чувствительность при оценке интенсивности пучка рентгеновских лучей, им использовались галогенные счетчики (типа X10H). Катод связывался с минусом сухой батареи (120 *в*), нить — с сеткой электрометрич. триода. Может быть использована любая электронная лампа с большим сопротивлением входа. Интенсивность рентгеновского пучка определялась с помощью микроамперметра (500 μa). Такое устройство дает отсчеты, почти пропорциональные интенсивности, и может быть использовано для установки кристалла монохроматора и исследуемого кристалла на гониометрич. головке. М. У.

26100. Простое приспособление для получения рентгеновских диффракционных картин от крупнозернистых материалов. Кан, Бейкер (A simple device for obtaining X-ray diffraction patterns from coarse-grained materials. Cahn R. W., Baker T. W.), Repts. Atomic Energy Res. Establ., 1955, **M/M 35**, 2 p. (англ.)

Дан упрощенный вариант приспособления, предложенного ранее (Graf R., Monteil S., Metaux et Corrosion, 1948, **23**, 109), для получения рентгенограмм по методу Дебая — Шеррера от крупнозернистых и монокристаллич. образцов. Приспособление состоит из гониометрич. головки, в которой оставлен только механизм для перемещения в двух взаимно перпендикулярных направлениях. Головка укрепляется на вертикальной оси гониометра. Плоский образец крепится к держателю при помощи клеющих в-в или магнита. Образец вращается в своей плоскости и качается на 10° вокруг оси, лежащей в плоскости образца. Микроскоп позволяет установить образец так, чтобы получать диффракционную картину от заранее выбранного участка образца. Съемка может вестись на плоскую пленку (метод задней съемки) и на полуцилиндрич. пленку (R = 57,3 *мм*). Приведены схемы приспособления. А. Б.-З.

26101. Ультрафиолетовая полимеризация мономерных метакрилатов для электронной микроскопии. Уэйнреб (Ultraviolet polymerization of monomeric methacrylates for electron microscopy. Weinreb Stanley), Science, 1955, **121**, № 3152, 774—775 (англ.)

Указывается на возможность полимеризации смеси метакрилатов с помощью УФ-лучей без прибавления катализатора с целью укрепления в массе полимера образцов для электронной микроскопии. В. Л.

26102. Высокочастотная диэлектрическая постоянная газов и паров. Метод измерения и экспериментальная установка. Ташон, Кахан, Васси (Constante diélectrique de gaz et vapeurs en hyperfréquences, méthodes et appareillages expérimentaux. Tachon, Kahan, Vassy), Onde électr., 1955, **35**, № 338, 504 (франц.)

Генерируемая клистроном 2К25 частота f модулируется по линейному закону между f_1 и f_2. Установка содержит две пустые резонансные полости (РП) с высокой добротностью, настроенные на частоты f' и f'', находящиеся в интервале $f_1 - f_2$. Клистрон и РП сильно связаны. Когда генерируемая частота клистрона становится равной f' или f'', на выходе РП наблюдается сигнал. Сигнал после усиления подается к генератору узких импульсов. Импульс возникает строго в тот момент, когда вторая производная сигнала от РП равна нулю; на экране осциллографа наблюдаются два импульса, расстояние между которыми можно определить в секундах. Если наполнить одну из РП изучаемым газом или паром, то расстояние между импульсами изменится. Изменение пропорционально $\varepsilon - 1$ (ε — диэлектрич. постоянная). Небольшие видоизменения установки и метода позволяют измерять ε при различных частотах. К. В.

26103. Определение статической диэлектрической постоянной и времени релаксации веществ с постоянной времени от 0,001 до 100 сек. путем изучения процессов зарядки конденсатора. Дальбер (Détermination, par l'étude d'un processus de charge, de la constante diélectrique statique et du temps de relaxation, pour des corps de constante de temps de l'ordre de 0,001 s à 100 s environ. Dalbert Renée), Onde électr., 1955, **35**, № 338, 446—447 (франц.)

Описана установка, позволяющая изучать в функции времени ток в конденсаторе с исследуемым диэлектриком при линейно возрастающем напряжении. В основу метода положена эквивалентная схема, предложенная ранее (Cole R. H. и др., Rev. of Sc. Instr., 1951, **22**, 678). Отмечается, что зависимость диэлектрич. постоянных ε' и ε'' от частоты не может быть найдена из изучения только переходных процессов, а также подвергается сомнению допущение, что диэлектрик имеет только одно время релаксации. Линейное напряжение получается путем зарядки конденсатора постоянным током сетки электронной лампы (для длительных процессов) или током через большое сопротивление (для процесса < 20 сек.). Отмечаются трудности, возникающие при получении линейного напряжения с точностью до 1%, а также необходимость очень хорошей изоляции в цепях, параллельных цепи зарядки конденсатора. К. В.

26104. Метод измерения комплексной диэлектрической постоянной малых образцов на сантиметровых и дециметровых волнах. Люг (Méthode de mesure de la constante diélectrique complexe de petits échantillons en ondes centimétriques et décimétriques. Lueg Heinz), Onde électr., 1955, **35**, № 338, 453—455 (франц.)

Для точного (2%) измерения комплексной диэлектрич. постоянной (ДП) малых кол-в жидкостей использованы свойства Т-образного соединения коаксиальных линий, в одном из плеч которого имеется измерительная линия для измерения импеданса. Отмечается, что обычный метод простых или двойных биений трудно применить в широкой области частот. Путем анализа работы Т-образного соединения коаксиальных линий найдены условия, при которых небольшое изменение импеданса в одном плече вызывает гораздо большее изменение в другом (до 300 раз). Если изменение импеданса в первом плече вызвано исследуемой жидкостью, которая помещается в конце линии, то таким путем можно найти ее ДП. Калибровка установки ведется по ДП воздуха и эталонных жидкостей. К. В.

26105. Измерение проницаемости диэлектриков с большими потерями на сантиметровых волнах. Арну, Лебрён (Sur la mesure, en ondes centimétriques, de la permittivité de diélectriques à fortes pertes. Arnoult R., Lebrun A.), Onde électr., 1955, **35**, № 338, 448—451 (франц.)

В стандартном измерении $\varepsilon = \varepsilon' - i\,\varepsilon''$ методом короткозамкнутой линии исследуются наиболее рациональные условия выбора толщины образца для коаксиальной линии и крит. размера для прямоугольного волновода в случае больших потерь в диэлектрике. Образец помещается в волновод или коаксиальную линию; это вызывает изменение коэфф. стоячей волны S и смещение узла напряжений электрич. вектора. Можно также определить приведенную проводимость $g - iB$ на входе измерительной ячейки. Приведена диаграмма, которая позволяет определить проницаемость в-ва; диаграмма может содержать элементы, наглядно характеризующие точность измерений. К. В.

26106. Использование дискриминатора для измерения диэлектрической проницаемости. Гийен (Emploi des discriminateurs dans les mesures de permittivité. Guillien Robert), Onde électr., 1955, **35**, № 338, 442—444 (франц.)

Дискриминатор (Д) дает сигнал, напряжение которого пропорционально разности $F_d - F_e$, где F_d — частота Д, F_e — частота сигнала на его входе. Частота F_e стабилизирована кварцем и остается постоянной. В цепь Д включаются конденсатор, содержащий исследуемый диэлектрик, и параллельно с ним эталонный переменный конденсатор. Это вызывает изменение F_d. Приведена схема генератора и Д. Установка позволяет обнаружить изменение емкости 50 *пф* на 10^{-5} *пф*. Высокая чувствительность требует постоянства т-ры; изменение т-ры на 0,01° вызывает такое же смещение F_d, как и изменение измеряемой емкости на 10^{-4} *пф*. Установка может быть использована для измерений температурной зависимости диэлектрич. постоянной ε' кристаллов, а также зависимости ε' от ориентации монокристаллов. Описаны усовершенствования установки, позволяющие автоматически измерять и регистрировать ε'. К. В.

26107. Свойства и применение термисторов. Перонн (Propriétés et applications des thermistances. Perronne Guy), Chaleur et ind, 1955, **36**, № 354, 3—13 (франц.)

Обзор. Библ. 20 назв. Д. М.

26108. Новые фотоэмиссионные катоды с большой чувствительностью. Соммер (New photoemissive cathodes of high sensitivity. Sommer A. H.), Rev. Scient. Instrum., 1955, **26**, № 7, 725—726 (англ.)

Показано, что фотоэмиссионные катоды состава Sb-K-Na в 10 раз чувствительнее к излучению W при 2870° K, чем катоды состава Sb-Na; Sb-K (50 и 1—5 *µa/лм*). Катоды состава Sb-K-Na-Cs по своей чувствительности к указанному излучению превосходят все известные до сих пор катоды (180 *µa/лм*). Оптимальное отношение Na : K = 2 : 1 для обоих типов катодов. К-во Cs соответствует моноатомному поверхностному слою. Чувствительность катодов с одним только щел. металлом увеличивается при наличии следов кислорода. Окисление катодов с несколькими щел. металлами приводит к снижению чувствительности. А. Б.-З.

26109. Методика определения коэффициентов диффузии газовых и негазовых растворенных веществ через мембраны. Юнсен, Керк (Procedure for determination of diffusion coefficients of gases and nongaseous solutes for membranes. Johnsen

Svend G., Kirk John Esben), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 5, 838—840 (англ.)

Описан прибор для одновременного определения коэфф. диффузии (k) нескольких растворенных в-в через мембраны биологич. или неорганич. происхождения. Прибор состоит из двух камер, сделанных из медицинских шприцев емкостью по 50 *мл*, с отрезанными диодами, разделенных мембраной с резиновыми прокладками. Легко подвижные поршни шприцев обеспечивают постоянство давления в обеих камерах. Оба шприца в собранном виде прикреплялись к оси мотора (параллельно ей) для размешивания и помещались в термостат. Образцы для анализа отбирались при помощи гиподермич. иголок через резиновые прокладки. Принципы метода и техника производства анализов описаны ранее (Kirk J. E., Hansen P. E., J. Biol. Chem., 1952, **199**, 675). Расчет k проводился по ур-нию, опубликованному ранее (Pletscher A. и др., Helv. physiol. et pharmacol. acta, 1950, **8**, 306). В случае, когда образцы для анализа отбирались из обеих камер через некоторый промежуток времени, применялось ур-ние $k = qL/Adt$, где q — абс. величина изменения кол-ва диффундирующего в-ва в любой из камер, d — средняя разница конц-ий за период t, L — толщина мембраны в *см* и A — ее поверхность в *см*^{2}. При исследовании диффузии кислорода через живые ткани вводились поправки на дыхание тканей в случае, когда k определялся по вышеприведенной ф-ле. Б. К.

26110. **Ультразвуковой интерферометр для измерений при повышенных температурах. Полоцкий И. Г., Ходов З. Л.**, Сб. науч. работ Ин-та металлофизики АН УССР, 1955, № 6, 70—76

Описан интерферометр для измерений при повышенной т-ре. Ультразвуковые колебания от кварцевой пластинки передаются в исследуемую жидкость с помощью охлаждаемого водой стеклянного стержня длиной 110 *мм*, благодаря чему т-ра кварца не повышается. Рефлектор — полированный Ni-диск. Приводятся результаты измерения скоростей ультразвука (частота 989,8 *кгц*) в глицерине в интервале т-р 20—200°, ртути при 20 и 100° и сплавах Sn-Bi разной конц-ии при 180°. Скорость ультразвука в глицерине линейно убывает с ростом т-ры (температурный градиент скорости 2,5 *м/сек град*). В сплавах Sn-Bi скорости звука в удовлетворительном согласии с опытом могут рассчитываться как величины аддитивные при выражении состава сплава в атомных процентах. Б. К.

26111. **Прибор для изучения поверхностной диффузии радиоизотопов. Симпсон, Хаккерман** (Following surface diffusion of radioisotopes. Simpson N. H., Hackerman Norman), Nucleonics, 1955, **13**, № 5, 67—68 (англ.)

Кратко описан прибор, состоящий из сцинциляционного счетчика с антраценовым кристаллом и фотоумножителя, позволяющего определять конц-ию радиоактивного изотопа Cu^{64} в различных точках поверхности образца, а также миграцию Cu^{64} по поверхности. Антраценовый кристалл (толщина 2 *мм*, диам. 2 *мм*) укрепляется на нижнем конце фотоумножителя; для повышения эффективности кристалл и дно фотоумножителя покрываются Al-фольгой толщиной 0,025 *мм*. А. Б.-З.

26112. **Система напуска газа в масс-спектрометр. Палмер** (A gas handling system suitable for use with a mass spectrometer. Palmer G. H.), Repts. Atomic Energy Res. Establ., 1955, **G/M 50**, 3 p., 3 fig) (англ.)

Описана стеклянная система напуска газа в масс-спектрометр с применением ртутных затворов вместо кранов. В. В.

26113. **Источники загрязнений в кинетических вакуумных системах, вызванные электронами. Эннос** (The sources of electron-induced contamination in kinetic vacuum systems. Ennos A. E.), Brit. J. Appl. Phys., 1954, **5**, № 1, 27—31 (англ.)

Исследовалось относительное значение материалов, применяемых в вакуумных системах, с точки зрения образования загрязнений (З), вызванных электронной бомбардировкой. Материалы вводились в спец. аппарат, включавший в себя электронную пушку, фокусирующее устройство и антикатод (АК). Мерой З являлась толщина углеродистого слоя, образующегося на поверхности АК. Наибольшее З вызывает углеводородное масло диффузионного насоса, затем следуют вакуумная смазка, резиновые уплотнения, силиконовое масло и вакуумный воск. Неочищенные металлич. поверхности являются существенным источником З. Очистка латуни к-той и алюминия р-ром K_2CO_3, а также нагревание при 150° в течение 6 час., значительно уменьшают З. Нагревание бомбардируемой поверхности до 200° или окружение ее ловушкой с т-рой —15° уменьшает З в 10 раз. См. также РЖХим, 1953, 3561. П. К.

26114. **Электронный термостат.**— (Time-proportional thermostat), Instruments and Automat., 1954, **27**, № 11, 1809 (англ.)

Описан электронный термостат, характерными особенностями которого являются небольшая зона покоя, высокая чувствительность, возможность регулировки мощности от *мвт* до *квт* и применение элементов — датчиков типа термометра сопротивления или термистора, включаемых в цепь моста. Время, в течение которого происходит нагревание, пропорционально отклонению от требуемой т-ры. Продолжительность цикла, определяемую частотой ВЧ-генератора с пилообразным напряжением, можно регулировать в интервале 5—15 сек. Термостат применяли для регулирования т-ры масляной бани 28±0,001° и небольшой электрич. печи (250—450)±0,1°. Б. Ш.

26115. **Прибор для измерения равновесия гетерогенных и гомогенных систем пар—жидкость. Холло, Эмбер** (Homogén és heterogén rendszerek göz-folyadék egyensùlyának mérésére alkalmas készülék. Holló János, Ember György), Budapesti müszaki egyetem mèzögazd, kèm. technol. tanszékének èvk., 1952. III—1954. VIII (1954), 68—77 (венг.; рез. русс., англ.)

Описанный прибор является улучшенным вариантом прибора Отмера (Othmer F. D., Industr. and Engng. Chem., 1928, **20**, 743). Его действие основано на непрерывной дистилляции и рециркуляции. Частичное фракционирование выделяющихся паров устраняется термостатич. оболочкой. Жидкость нагревается регулируемым электронагревателем, который создает термосифонное перемешивание. Возвратная трубка для конденсата соединена с нагревательной трубкой системы термосифона, что устраняет вскипание и расслаивание конденсата. В случае гетерог. систем в дополнение к термосифонному перемешиванию рекомендуется применять магнитное. Прибор имеет большой объем дистиллятора, необходимый для быстрого достижения состояния равновесия и предотвращения изменения равновесия при отборе проб. Кипячением 0,5%-ного р-ра метиленового голубого и насыщ. р-ра хлористого бария установлено, что расплескивание и каплеотделение конденсата не происходит. Определены кривые равновесия для системы хлороформ — бензол и *н*-бутиловый спирт — вода, совпадающие с литературными данными. В гетерог. системах равновесие устанавливается за 30 мин. При исследовании гетерог. системы отбор проб производится в виде капель, а для гомог. систем как в виде капель, так и в большем кол-ве. Н. М.

26116. Изотермический калориметр при 27° С. Жигер, Мориссетт, Олмос (A 27° C. Isothermal calorimeter. Giguère Paul A., Morissette B. G., Olmos A. W.), Canad. J. Chem., 1955, **33**, № 4, 657—664 (англ.)

Описано устройство изотермич. калориметра (К) с дифениловым эфиром (I) (т. пл. 26,9°). После загрузки в К I освобождался от растворенных в нем газов трехкратной кристаллизацией и плавлением при пониженном давлении. Сосуд с I окружен вакуумной оболочкой с разрежением $\sim 10^{-5}$ *мм* рт. ст. Теплообмен путем лучеиспускания значительно уменьшен экраном из Al-фольги. К помещен в сосуд с водой, погруженный в термостат с т-рой 26,90 ± 0,03°. При слое воды во внутреннем сосуде ~7,5 *см* колебания т-ры К не превышали 0,001°. К калиброван электрич. методом путем сравнения его с ледяным К. Полученная константа равна 19,01±0,02 *кал/г* ртути. Описанный К позволяет измерять тепловой эффект до 600 *кал* с точностью 0,2%. В. К.

26117. Микрокалориметр с бомбой для определения теплот горения образцов весом порядка 50 *мг*. МакЮан, Андерсон (Miniature bomb calorimeter for the determination of heats of combustion of samples of the order of 50 mg mass. McEwan William S., Anderson Carl M.), Rev. Scient. Instrum., 1955, **26**, № 3, 280—284 (англ.)

Описан новый калориметр с бомбой для сжигания очень малых кол-в органич. материалов. Калориметрич. бомба сделана из нержавеющей стали с большим содержанием хрома; толщина стенок 3,5 *мм*, внутренний объем 14 *мл*. Полнота сгорания навески достигается спец. устройством держателя образца: образец в виде брикета помещается в чашечку из Pt-жести (толщина 0,1 *мм*), прикрепленную к бомбе Pt-проволокой диам. 0,7 *мм*; над чашечкой из такой же Pt-жести и на той же проволоке крепится колпачок, который ограничивает высоту пламени для предотвращения отложения угля в верхней части бомбы. Калориметр с бомбой помещается внутри адиабатич. ванны (емк. 400 *мл*). Разность т-р калориметра и ванны контролируется системой из 50 Cu-константановых термопар. Определение теплот горения производится адиабатич. методом. Т-ра калориметра измеряется с точностью ±0,0002° системой из 20 Cu-константановых термопар, предварительно калиброванных по Pt-термометру сопротивления. В бомбу наливается 0,05 *мл* воды и вводится кислород до давл. 30 *атм*. Тепловое значение калориметра, определенное сжиганием бензойной к-ты, равно 312,5 *кал*; точность определения ±0,2%. Т. Р.

26118. Калориметрическая бомба с электрическим калибрированием. Чаллонер, Гандри, Митем (An electrically calibrated bomb calorimeter. Challoner A. R., Gundry H. A., Meetham A. R.) Phylos. Trans. Roy. Soc. London, 1955, **A247**, № 936, 553—582 (англ.)

Подробно изложена теория калориметрич. бомбы и описан калориметр (К), сконструированный в Национальной физ. лабор. (Англия). Т-ра К измерялась описанным ранее Pt-термометром сопротивления (Gittings F. J., J. Scient. Instrum., 1951, **28**, 238) с помощью моста, через который продувался воздух с т-рой 22° и влажностью 42%. На боковой поверхности, основании, крышке К и на футлярах мешалок расположены термопары. Кроме того, на боковой поверхности К навит Cu-термометр. Т-ра отсчитывалась во время опыта через каждые 10 сек. К помещался в комнате с т-рой 22 ±0,1°, вода в оболочке, окружающей К, поддерживалась при 24,000 ± 0,001°. Испарение воды предотвращено герметизацией К масляными затворами. Уплотненный масляными затворами К в течение 48 час. и после двукратного нагрева потерял в весе <2 *мг*. Темп охлаждения К *k*, рассчитанный по теплопроводности и излучению, составляет 65% измеренного экспериментально. Авторы предполагают, что при расстоянии 1 *см* между К и оболочкой остальные 35% приходятся на конвекцию. При 24° *k* проходит через минимум. Подсчитано, что при нагревании К на 2° на нагрев деталей, расположенных между К и оболочкой, затрачивается 16,1 *дж*. Во время электрич. нагрева бомбы подводящие провода и зажимы получают 4,9 *дж*. Теплота перемешивания *s* определена экспериментально. В описанном К измерена теплота сгорания бензойной к-ты. Чистота препарата определена по понижению т. зам. (Herington E. F. G., Handley R., J. Chem. Soc., 1950, 199) и равна 99,977±0,012 мол. %. Зажигание производилось Pt-проволочкой, которая плавилась через 0,008 сек.; энергия зажигания 0,5—0,6 *дж*. Полученная теплота сгорания бензойной к-ты равна 26436±2,2 *дж/г* при 25° и стандартных условиях. В. К.

26119. Прибор для измерения теплопроводности металлов в вакууме при высоких температурах. Мосс (Apparatus for measuring the thermal conductivity of metals in vacuum at high temperatures. Moss Marvin), Rev. Scient. Instrum., 1955, **26**, № 3, 276—280 (англ.)

Описан видоизмененный прибор Дузена и Шельтона (Van Dusen M. S., Shelton S. M., Bur. Standards J. Research, 1934, **12**, 429—440), который позволяет производить абс. измерение теплопроводности посредством калориметрич. измерения теплового потока. Метод определения теплопроводности металлов состоит в измерении в вакууме (0,02 μ рт. ст.) температурного градиента вдоль оси термически экранированного металлич. стержня, нагреваемого при помощи электрич. нагревателя с одного конца и охлаждаемого с другого, непосредственно примыкающего к водяному калориметру. Температурный градиент вдоль оси измеряется системой хромель-алюмелевых термопар, вставленных в пазы металлич. стержня на определенных расстояниях друг от друга. Измерения проведены на Ni, Zr и сплаве Zr с Sn (3% Sn) в интервале т-р от комнатной до 500—700°. Полученные результаты близки к наиболее точным из опубликованных данных. Т. Р.

26120. Стеклянные вакуумные вентили с уплотнителем в виде О-образного кольца. Прекшот, Денни (Glass and O-ring vacuum valves. Preckshot George W., Denny Vernon E.), Analyt. Chem., 1954, **26**, № 8, 1398 (англ.)

Вентиль состоит из двух стеклянных трубок, вставленных одна в другую. Уплотнением между ними служат три установленных рядом кольца из резины, тефлона и т. д., закрепленных в соответствующем расширении наружной трубки. Внутренняя трубка (ВТ), запаянная с одной стороны, имеет в средней части несколько отверстий. ВТ открытым концом вставляется в наружную трубку, присоединенную одним концом к вакуумной системе. Если отверстия ВТ находятся со стороны вакуума, то вентиль закрыт. При перемещении ВТ наружу отверстия, ВТ пройдя кольца, соединяет вакуумное пространство с атмосферой. Для плавного перемещения ВТ относительно внешней используется муфта с резьбой. По этой же схеме может быть собран более сложный вентиль (напр., проходной), при этом необходимо добавить еще один промежуток с уплотнением и впаять между двумя уплотнениями отводящую трубку. Вентиль пригоден для работы с жидкостями и газами от вакуума до давления 1 *атм*. Смазки колец не требуется. Э. Т.

26121. Комбинация манометра с кварцевой нитью и манометра Кнудсена для определения кривых давления пара органических веществ. Кифер,

Циглер (Eine Kombination eines Quarzfadenmit einem Knudsenmanometer zur Bestimmung von Dampfdruckkurven organischer Substanzen. Kiefer Hans, Ziegler Bernhard), Z. angew. Phys., 1955, **7**, № 1, 48—50 (нем.)

Кратко описан комбинированный манометр, состоящий из колеблющейся системы (две платинированных кварцевых нити), к которой подвешена платинированная слюдяная пластинка и система электродов, соединенных с электронной схемой, позволяющей регулировать амплитуду колебаний нитей и непрерывно отсчитывать величину остаточного давления. Прибор позволяет измерять давления в области 10^{-1} —10^{-7} *мм* рт. ст. для водорода и, соответственно, ниже для газов и паров большего мол. веса с точностью ~10%. Радиометрич. часть позволяет одновременно определять мол. вес газа или пара. Приведены полученные с помощью описанного прибора кривые зависимости давления пара от температуры (20—70°) в-в, применяемых в вакуумной технике (аральдит 101, тролитул, пицеин 80). С. В.

26122. Новый абсолютный манометр для давления паров в микронной области. Эрнсбергер, Питман (New absolute manometer for vapor pressures in the micron range. Ernsberger F. M., Pitman H. W.), Rev. Scient. Instrum., 1955, **26**, № 6, 584—589 (англ.)

Предложена конструкция абс. манометра для измерения давления паров в микронной области (0,5—20 μ) с точностью <1%. Принцип действия манометра заключается в выталкивании слюдяного поршня, подвешенного на кварцевой спирали (КС) в цилиндрич. стеклянном сосуде диам. 65 *мм*. Величина сдвига поршня определяется при помощи катетометра с точностью 0,05 *мм*. Перед измерением определяется постоянная КС (для описываемого прибора постоянная равна 0,8439 *мм/дн*). По известной площади поршня, величине его сдвига и постоянной находится давление паров. Для исследования достаточно 100 *мг* или жидкости или твердого в-ва, помещаемых в сосуд под поршнем. Прибор термостатируется с точностью 0,01°. Установлена зависимость между давлением паров Hg и т-рой: $\lg P = 11{,}0372 - 3204/T$, где P — давл. паров Hg в μ, T — абс. т-ра, а также найдена теплота испарения для Hg, равная 14660±40 *кал/моль*. Дан анализ возможных ошибок при работе с прибором. А. Б.-З.

26123. Автоматический регулятор скорости откачки газа. Шарвин Ю. В., Завод. лаборатория, 1955, **21**, № 10, 1261—1262

Описан регулятор давления упрощенной конструкции, работающий на принципе автоматич. изменения поперечного сечения газопровода (Алексеевский Н., Шальников А., Ж. эксперим. и теор. физики, 1946, **16**, 361). Прибор состоит из двух фланцев (Ф), между которыми зажимается хлорвиниловая пленка толщиной 0,2 *мм*. К верхнему Ф подведена трубка от вспомогательного резервуара, давление в котором будет определять давление в откачиваемой системе. Откачиваемый газ поступает в полость между пленкой и нижним Ф и выходит через центральное отверстие, соединенное с насосом. Автоматич. изменение зазора между пленкой и поверхностью нижнего Ф регулирует скорость откачки. Регулятор позволяет поддерживать давление газа в системе от 3—5 *мм* рт. ст. до 1—2 *атм* с точностью до 0,1 *мм* рт. ст. Н. М.

26124. Хранение и переливание жидкого гелия. Уэкслер (Storage and transfer of liquid helium Wexler Aaron), Rev. Scient. Instrum., 1954, **25**, № 5, 442—445 (англ.)

Описано устройство для переливания жидкого Не под избыточным давл. 0,01—0,02 *кг/см²* газообразного гелия, подаваемого из баллона с чистым Не. Для переливания служит металлич. трубка с вакуумной рубашкой. Одновременно производится измерение уровня жидкости в резервуаре ожижителя. Потери жидкого Не при переливании составляют ~5%. Аналогичное устройство применяется для переливания жидкого Не из сосуда для хранения в измерительные установки. Описан также быстродействующий вакуумный и предохранительный вентиль, служащий для быстрого спуска избыточного давления. А. Л.

26125. Прибор для получения жидкого азота. Коллинс (Liquid nitrogen generator. Collins S. C.), Rev. Scient. Instrum., 1955, **26**, № 7, 671—676 (англ.)

Подробно описана конструкция и дана принципиальная схема установки для получения жидкого азота с производительностью 45—50 *л/час*. Потребляемая мощность 50 *квт*. Установка работает при начальном давлении воздуха 13 *ат*. Полученный жидкий азот хранится под давлением 2 *ат*. А. Б.-З.

26126. 50-ступенчатый аппарат для дистилляции под очень низким давлением. Мэр, Пиньокко, Россини (A fifty-stage apparatus for distillation at very low pressures. Mair Beveridge J., Pignocco Arthur J., Rossini Frederick D.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 2, 190—194 (англ.)

Описаны конструкция, сборка, работа и испытание 50-ступенчатого аппарата для дистилляции при очень низком давлении (~0,01—0,1 *мм* рт. ст.). Приведены результаты двух дистилляций; в одном случае опыты вели с технич. смесью нормальных парафиновых углеводородов C_{18}—C_{22}, в другом — с нефтяным концентратом, содержащим нормальные парафиновые углеводороды C_{17}, —C_{25}. Оба процесса перегонки проводили при давлении паров ~0,03 *мм* рт. ст. со скоростью 80 *мл* (жидкость) в 1 час при флегмовом числе 55 : 1 и общей продолжительности ~1900 час. Для достижения стационарного состояния дистилляцию ведут непрерывно в течение ~6 час. Эффективная емкость куба 2,7 *л*; динамич. емкость 0,44 *л*. В течение первых 24 час. производят незначительное регулирование скорости перегонки; фракции отбирают каждые 12 час., ловушки охлаждают жидким азотом каждые 8 час. Опыты показали, что аппарат может работать как 100-ступенчатый. Б. Ш.

26127. Применение лампового вольтметра с нулевым сеточным током для измерения pH с помощью стеклянного электрода. Нейтелсон (Application of zero grid current vacuum tube voltmeter to measurement of pH with the glass electrode. Natelson Samuel), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 6, 1004—1007 (англ.)

Подробно описана схема и детали портативного прибора для измерения pH с помощью стеклянного электрода. Измеряемая разность потенциалов (φ) подводится последовательно с потенциометром, предназначенным для компенсации φ и прокалиброванным непосредственно в единицах pH, к управляющей сетке гептода (1U6), входящего в схему лампового вольтметра. С помощью вспомогательного потенциометра и реостата на другие сетки 1U6 подаются потенциалы, обеспечивающие нулевой сеточный ток на управляющей сетке при ее заземлении. Последнее обеспечивает большую стабильность прибора. Вблизи точки компенсации возможен и прямой отсчет φ по гальванометру, включенному в анодную цепь гептода. И. З.

26128. Измерения светорассеяния растворов метилэфиров полиметакриловой кислоты I. Конструкция фотометра рассеянного света и его калибровка путем измерений в релеевской области. Кантов,

Шульц (Streulichtmessungen an Lösungen von Polymethacrylsäuremethylestern. I. Konstruktion eines Streulichtphotometers und dessen Eichung durch Messungen im Rayleighbereich. Cantow H.-J., Schulz G. V.), Z. phys. Chem., 1954, **1**, № 5—6, 365—389 (нем.)

Описан прибор для измерения объективным методом интенсивности рассеянного света р-рами полимеров. Прибор состоит из двух фотоэлектронных умножителей, включенных на компенсацию. Один из них является приемником рассеянного р-ром света, другой — приемником части первичного пучка, отобранной с помощью отражающей прозрачной пластинки. Этим исключается влияние колебаний интенсивности источника света (Hg-лампа сверхвысокого давления). Чтобы избежать влияния нелинейности фотоумножителя, компенсация осуществляется поворотом одного из двух николей, установленных перед кюветой с рассеивающим р-ром. Источником основной ошибки при измерениях абс. интенсивности рассеяния света (I) является значительное расхождение имеющихся в литературе данных о величине I для жидкостей, применяемых в качестве стандартов (бензол, сероуглерод). Поэтому авторы применили иную методику калибрирования своей установки. Для р-ров трех фракций полимера с мол. в. (M) 28 000, 56 200 и 148 000 была измерена зависимость I от угла рассеяния Θ, от длины световой волны λ и от мол. веса. Измерения показали, что для этих трех фракций полимера рассеяние света является релеевским. Из величин мол. весов, полученных измерением констант диффузии и седиментации и инкрементов показателя преломления р-ров ($\Delta n/\Delta c$), измеренных на дифференциальном рефрактометре высокой чувствительности, вычисляются постоянные установки. Для измерения р-ров других фракций полимера переходным эталоном служит мутное стекло, I которого сравнивается предварительно с I р-ров трех калибровочных фракций. Погрешность метода $\leqslant 5\%$. В описанном методе калибрирования отпадает необходимость во введении поправок на показатель преломления р-рителя и форму кюветы. Однако приходится работать все время с одним р-рителем. При переходе к другому р-рителю необходимо новое калибрирование нескольких «релеевских» (низкомолекулярных) образцов полимера. См. также РЖХим, 1956, 16280. В. Э.

26129. Использование фотоэлектрического прибора Spekker H560 в качестве денситометра. Зентнер (The Spekker photoelectric absorptiometer H560 used as a densitometer. Zentner H.), Austral. J. Sci., 1955, **17**, № 4, 131—132 (англ.)

Описано приспособление, позволяющее использовать фотоэлектрич. прибор Spekker H560 в качестве измерителя плотности окраски бумажных хроматограмм и электрофорограмм. Устройство состоит из диафрагмы вертикальной щели и прямоугольной рамы, которая вставляется в пазы, имеющиеся в приборе для ячейкодержателя. В раму, между двумя стеклами, зажата проявленная хроматограмма. Для фиксирования положения рамы на ее верхней горизонтальной планке сделаны прорези через каждые 5 *мм*. Диафрагма расположена между рамой и линзами фотоэлемента. Плотность окраски хроматограмм определяется последовательным перемещением рамы на одну прорезь. Для придания прозрачности хроматограмме, последнюю обрабатывают метилсалицилатом или смесью амилового спирта и парафина. А. П.

26130. Вращающийся измеритель пластичности, примененный к расплавленному полиэтилену. Декстер (Rotational plastometry applied to molten polyethylene. Dexter F. D.), J. Appl. Phys., 1954, **25**, № 9, 1124—1129 (англ.)

Кратко описан вращающийся цилиндрич. измеритель пластичности с автоматич. записью зависимости деформации от времени для заданного срезывающего усилия. Устройство автоматич. самопишущего прибора исключает неопределенность зависимости приложенного усилия от времени. Установка градуировалась с помощью образца новолака. Произведены измерения для расплавленного полиэтилена при 130—210°. Получены кривые зависимости деформации от времени, вязкости, эластичной деформации и времени запаздывания от срезывающего усилия. В результате рассмотрения эксперим. данных автор установил связь между упругой деформацией и изменением вязкости от времени. В зависимости от срезывающего усилия вязкость в логарифмическом масштабе имеет две компоненты. Одна из них не зависит от величины срезывающего усилия, а другая линейно убывает с ростом последнего. Результирующая (наблюдаемая) вязкость убывает от некоторой постоянной величины в зависимости от роста усилия. Убывание вязкости, по предположению автора, является результатом изменения энтропии. Ю. П.

26131. Вычисление напряжения сдвига для вискозиметра с падающим шариком. Шурц (Die Berechnung der Schubspannung für das Kugelfall — Viskosimeter. Schurz Josef), Naturwissenschaften, 1955, **42**, № 11, 339—340 (нем.)

Дано вычисление максим. напряжения сдвига $\tau_{макс}$ и его соотношение со средним напряжением сдвига τ_m, определяемых в вискозиметре с падающим шариком. τ_m вычисляется по ур-нию: $\tau_m = \Delta\rho g r^2/4{,}5\,(R - r)$ (1), где $\Delta\rho$ — разность плотностей среды и шарика, g — ускорение силы тяжести, r — радиус шарика, R — радиус трубки. В результате приравнивания двух ур-ний $K = mg = 4/3\, r^3\pi\Delta\rho g$ (сила, которая заставляет шарик двигаться в жидкости) и $S = \tau\cdot 4\pi r^2$ (сила, противодействующая этому движению) получается выражение: $\tau_{макс} = \Delta\rho g r/3$ (2). Приняв в (1) $R = 2r$ и деля (1) на (2), получают: $\tau_{макс} = 1{,}5\ \tau_m$. Авторы считают, что, изменяя размер шарика, можно изменять напряжение сдвига. Этим же методом можно определить структурную вязкость жидкости. А. С.

26132. Автоматическое измерение времени в капиллярной вискозиметрии. Туомикоски (Zur automatischen Zeitmessung in der Kapillar-Viskosimetrie. Tuomikoski P.), Suomen kem., 1955, **28**, № 7—8, B141—B142 (нем.)

Предложена простая электронная схема для измерения малых промежутков времени и капиллярной вискозиметрии. Эталоном времени в схеме служат электрич. ежесекундные сигналы времени, получаемые от постороннего источника. А. Л.

26133. Теория и испытание фазовой пластинки Вольтера для «свилевой» оптической системы, применяемой в ультрацентрифуге и электрофорезе. Тротман, Бернс (Theory and test of commercially available Wolter phaseplate for use in schlieren optical systems employed in ultracentrifugation and electrophoresis. Trautman Rodes, Burns Victor W.), Biochim. et biophys. acta, 1954, **14**, № 1, 26—35 (англ.; рез. нем., франц.)

Описано практич. применение выпускаемой промстью фазовой пластинки (ФП) (Wolter H., Ann. Physik, 1950, **7**, 182) для «свилевой» оптич. системы в ультрацентрифуге и в аппарате для электрофореза. ФП особенно полезна в случае применения больших углов увеличения, при острых кривых градиента показателя преломления и при необходимости наблюдать дефекты ячеек. ФП делает более ясной природу аномалий «свилевых» картин вблизи базальной линии. В. Ш.

26134. Значение теплового равновесия при измерениях на порошкообразных изоляторах в вакууме. **Бьюб, Шрейдер** (Importance of thermal equilibrium in measurements on powdered insulators in vacuo. Bube Richard H., Shrader Ross E.), Rev. Scient. Instrum., 1954, **25**, № 9, 921—922 (англ.)

В вакууме при давл. $\geqslant 10^{-1}$ *мм* рт.ст. т-ра порошкообразного в-ва сильно отличается от т-ры поверхности, на которую оно нанесено. При бо́льших давлениях тепловое равновесие достигается в основном благодаря теплопроводности воздуха и конвекции, а не за счет прямого излучения, которое играет решающую роль в высоком вакууме. Указанное явление имеет большое значение, напр. в измерениях при различной т-ре люминесценции порошкообразных фосфоров, интенсивность свечения которых зависит от т-ры. Истинная т-ра фосфора определяется путем измерения интенсивности излучения фосфора в вакууме. При комнатной т-ре не обнаружено никаких различий в свечении образца (сернистый цинк, возбуждение УФ-светом 3650 А) при атмосферном давлении и в высоком вакууме. При охлаждении образца, нанесенного на Cu-диск диам. $\sim$29 и толщиной $\sim$1,3 *мм* и помещенного в Cu-сосуд, охлаждаемый жидким азотом, т-ра образца не понижается до т-ры жидкого азота, а достигает только некоторого промежуточного значения. Э. Т.

26135. Обзор методов автоматического счета и измерения частиц. **Уолтон** (Survey of the automatic counting and sizing of particles. Walton W. H.), Brit. J. Appl. Phys., 1954, Suppl. № 3, S121—S125 (англ.)

Вступительное слово к докладам на указанную в заголовке тему на конференции по физике дисперсионного анализа, состоявшейся в 1954 г. в Ноттингеме (Англия). Н. Ф.

26136. Исследование загрязнения воздуха посредством прибора для измерения видимости. **Клейтон, Гивер** (Instrumental measurements of visibility in air pollution studies. Clayton George D., Giever Paul M.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 5, 708—713 (англ.)

Дано описание трансмиссометра — прибора для измерения видимости на основании светопропускания (С) воздуха. Исследования воздуха, произведенные в Детройте, доказали пригодность прибора для измерения незначительных колебаний С. Найдено, что между видимостью, весом частиц аэрозолей и их загрязняющей способностью нет взаимозависимости. Колебания т-ры и небольшие осадки мало влияют на С. Сильный продолжительный дождь снижает количество аэрозолей, вызывающих изменение окраски. В. М.

26137. Газовые камеры и микроаппаратура для выяснения природы взвешенных в воздухе частиц. **Монкман** (Gas chamber microapparatus in identification of air-borne pollutants. Monkman J. L.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 5, 704—708 (англ.)

Для выяснения природы взвешенных в воздухе частиц предметные стекла (или стеклянная вата и т. п.) с осевшими частицами подвергаются воздействию потока различных газов. Р-ции ведутся в разъемных камерах из боросиликатного стекла, соединенных с помощью шлифа. В процессе обработки газообразными реактивами стекло с частицами можно вынимать из камеры, исследовать под микроскопом, производить микрофотографирование. Выходящие из камеры газы анализируются (при помощи сенсибилизированных бумажных дисков, спектрального анализа и др.). Сочетание анализа выходящих газов и наблюдения за внешним видом частиц позволяет определять их природу. В. Д.

26138. Измерение выпадающей пыли посредством банок с водой и пластинок, покрытых жиром. **Понд, Пакстон** (Water-containing jars and greased plates for dustfall measurements. Pond Richard L., Paxton R. R.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 5, 714—716 (англ.)

Сравнение двух методов измерения кол-ва пыли, выпадающей из атмосферы, показало, что метод с покрытыми вазелином стеклянными пластинками в условиях сухой погоды имеет некоторые преимущества над методом измерения в банках с дистилл. H_2O. Первый метод обладает лучшей воспроизводимостью (предел отклонений результатов 6,8%, против 12,6% для второго метода), удобнее на практике, эффективнее улавливает пыль, дает сравнительно большие пробы, допускает микроскопич. исследование отдельных частиц. В. М.

26139. Электростатическое заборное устройство для исследования запыленного газа. **Раундс, Матои** (Electrostatic sampler for dust-laden gases. Rounds G. L., Matoi H. J.,), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 5, 829—830 (англ.)

Газ по касательной поступает в нижнюю часть заборной трубы из нержавеющей стали, имеющей форму перевернутого конуса. Крупные частицы под действием центробежных сил оседают на стенках и падают на дно. Поднимаясь вверх по трубе, частицы пыли подвергаются воздействию электростатич. поля с возрастающей напряженностью, образуемого между центральным отрицательным электродом (проволока из нержавеющей стали диам. 0,68 *мм*, натянутая по оси трубы) и стенками, и оседают на стенках. Напряжение между проволокой и стенками 15 *кв*. В нижнем изоляторе электрода помещена термопара для измерения т-ры газа, которая не должна быть выше 260° (предел стойкости изолятора). Для поддержания т-ры газа выше точки росы (38—93°) предусмотрен электрообогреватель. Расход газа 42,5 *л/мин*) при малом перепаде давлений. На стенках трубы удерживается до 10 *г*. пыли. В. Д.

26140. Определение примесей по температуре плавления посредством прибора Смита. **Карлтон** (Determination of impurity with the melting-temperature apparatus of Smit. Carleton Lee T.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 5, 845—849 (англ.)

Описан эксперим. метод для колич. оценки примесей в навесках $<$0,5 *г* путем определения кривой т. пл. Метод применим для в-в, в которых при застывании главная составляющая выкристаллизовывается в чистом виде, а примесь остается в р-ре. Точность определения 10—30% от общего кол-ва примеси, т. е. значительно ниже требований бюро стандартов. В. М.

26141. Аппарат и метод для определения скорости образования сероуглерода. **Герен, Адам-Жиронн** (Sur un appareil et un mode opératoire permettant de déterminer la vitesse de formation du sulfure de carbone. Guérin Henri, Adam-Gironne Jean), C. r. Acad. sci., 1953, **237**, № 20, 1241—1243 (франц.)

Описан прибор для определения скорости р-ции образования CS_2 из серы и угля и реакционной способности серы с различными горючими в-вами. В приборе поддерживается постоянная т-ра 750°. Сера переходит в парообразное состояние и смешивается с чистым и сухим азотом, находящимся под постоянным давлением. Газовая смесь проходит через колонку, наполненную расплавленным кремнеземом, и через слой горючего в-ва и контролируется потенциометрически термопарой. Полученный CS_2 конденсируется в ловушках,

охлаждается до —180° и после перегонки взвешивается в ампуле. М. Л.

26142. Охлаждающие ловушки с жидким азотом. Мейснер (Liquid nitrogen cold traps. Meissner C. R.), Rev. Scient. Instrum., 1955, **26**, № 3, 305 (англ.)

Предложена конструкция ловушки с жидким азотом для работы с высоким вакуумом. По спиральной медной трубке, помещенной в рабочую вакуумную камеру, при помощи сжатого воздуха циркулирует жидкий азот. Получен вакуум $5 \cdot 10^{-7}$ *мм* рт ст. А. Б.-З.

26143. Выпаривание растворов в графитовых и алюминиевых блоках. Сусано (Graphite- and aluminum-block solution evaporators. Susano C. D.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 6, 1038 (англ.)

Чашки или тигли с выпариваемой жидкостью, а также тигли, в которых высушивается или сжигается фильтровальная бумага с осадком, помещаются в отверстия массивного блока из алюминия или, еще лучше, из графита. Выпаривание требует в 2—3 раза меньше времени; полностью устранено выбрасывание жидкости и толчки при кипении. В. М.

26144. Двухстенный сосуд для перегонки сильно воспламеняющихся жидкостей. Смит (A double-walled vessel for the distillation of highly inflammable liquids. Smith C. C.), Nature, 1955, **175**, № 4469, 1136 (англ.)

Описываемый прибор обеспечивает безопасность при перегонке или кипячении с обратным холодильником сильно воспламеняющихся жидкостей. Перегоняемую жидкость наливают в перегонный сосуд, соединенный шлифом с обратным холодильником. Перегонный сосуд окружен кожухом, соединенным со вторым обратным холодильником. Кожух наполняется невоспламеняющейся жидкостью, т-ра кипения которой несколько выше, чем т-ра кипения перегоняемой жидкости. Жидкость в кожухе не должна соприкасаться с внутренним сосудом, что обеспечивает равномерность кипения. Нагревание осуществляется с помощью слабого внешнего источника тепла. Для определения т-ры паров перегоняемой жидкости служит термометр. Н. П.

26145. Изготовление кварцевых подвесов. Капица С. П., Завод. лаборатория, 1955, **21**, № 9, 1132

Приведено описание и рисунок приспособления для вытягивания тонких кварцевых нитей диам. $\geqslant 1{,}5$ μ, длиной до 300 *мм*, в котором вытягивание (после соответствующего нагревания) производится из палочек диам. 0,3—1 *мм* с помощью пружины. А. С.

26146. Быстродействующий прибор для полумикроопределения плотности пара. Сток, Филл (A rapid-acting semimicro vapor density apparatus. Stock John T., Fill M. A.), J. Chem. Educ., 1954, **31**, № 12, 656—658 (англ.)

Описан полумикроприбор (типа прибора Виктора Майера) для определения плотности паров, требующий для измерения ~30 *мг* жидкости (при мол. весе порядка 100). Н. Л.

26147. Разъемное водонепроницаемое соединение из перспекса. Каффин (A demountable watertight Perspex-Perspex seal. Caffyn J. E.), J. Scient. Instrum., 1955, **32**, № 7, 285 (англ.)

Герметизация достигается нанесением слоя резинового клея на стыковочные плоскости соединения, скрепляемые винтами. Н. М.

26148. Сухая камера из пластмассы. Франклин, Вольц (Plastic dry box. Franklin Andrew J., Voltz Sterling E.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 5, 865—866 (англ.)

Камера (К) изготовляется из прозрачной, гибкой и непроницаемой для водяных паров листовой пластмассы. Две половины К вырезаются из листа и сшиваются по краям, образуя мешок нужной формы. Сшитые края герметизируются прижатием горячего утюга. Из той же пластмассы изготовляется пара перчаток, пришивается к К и герметизируется; перчатки позволяют перемещать предметы внутри К. Возможно применение резиновых перчаток, но их труднее герметизировать. Для ввода химикатов в К часть шва не зашивается и после ввода их герметизируется зажимом. Перед работой через К пропускается сухой азот в течение нескольких часов для удаления адсорбированной влаги. При работе с К через нее непрерывно пропускается слабый поток азота. В. Д.

26149. Безопасное надевание и снятие резиновых пробок с термометров. Добровский (Gefahrloses Auf- und Abziehen der Gummistopfen von Thermometern. Dobrowsky Alfred), Chemiker-Ztg., 1955, **79**, № 13, 436 (нем.)

При снятии пробки между термометром и отверстием пробки вводят трубчатое пробковое сверло несколько большего диаметра, чем диаметр термометра, и термометр вынимают из сверла. При надевании пробки в отверстие вводят сверло, а затем в него вставляют термометр. Затем вынимают сверло. И. Х.

26150. Дробильная доска и растиратель из нового керамического материала. Блум, Барнетт (A new ceramic buckboard and muller. Bloom Harold, Barnett P. R.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 6, 1037—1038 (англ.)

Дробильная доска и растиратель из нового материала («высокоглинистая керамика») I были испытаны и сравнены с доской и растирателем из стали (II) и с агатовой ступкой (III). Быстрота измельчения с I и II приблизительно одинакова и выше, чем у III. В отношении загрязнения измельчаемых проб I и III почти равноценны, II значительно хуже. I очищается столь же быстро, как II, кроме того, белый цвет I позволяет легко обнаружить возможные следы предыдущего измельчения. В. М.

26151 П. Аппарат для молекулярной дистилляции. Утцингер (Vorrichtung zur Molekulardestillation. Utzinger Gustav Ed.), Пат. ГДР 8147, 24.11.54

Конструктивной особенностью аппарата для разделения в-в методом молекулярной дистилляции является разделение перегонной трубки на две трубки с обращенными друг к другу плоскопараллельными поверхностями. Одна из трубок обогревается горячей жидкостью, паром, перегретым паром или воздухом или снабжена электронагревателем; другая трубка охлаждается водой, рассолом или охлажд. газом. Расстояние между плоскопараллельными поверхностями 20—30 *мм*. В верхней части аппарата имеется шарообразная воронка для загрузки, в нижней части — два сборника; один из них предназначен для конденсата, образующегося на охлаждаемой поверхности, другой — для дистиллата. Аппарату придается такой наклон, чтобы дистиллат стекал по обогреваемой поверхности; скорость подачи материала из воронки регулируется таким образом, чтобы дистиллат распределялся на обогреваемой поверхности в виде тонкой пленки. Аппарат может работать под вакуумом. Б. Ш.

См. также Счетчики излучений 25055. Калориметрия 24762, 25083. Фазовое равновесие 25097. Радиоактивные аэрозоли 25362. Определение дисперсности частиц 25343. Центрифуги 25330. Др. вопр. 25284. Дозиметрия 8463Бх. Электрофорез 8396Бх. Др. вопр. 8430Бх, 8470Бх

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

26152. Основные задачи развития химической промышленности. Бибишев В., Плановое хоз-во, 1955, № 6, 55—66

26153 К. Учебник химической технологии. Ост, Рассов (Lehrbuch der chemischen Technologie. 26, neubearb. Aufl. Ost Hermann, Rassow Berthold. Leipzig, Barth, 1955, XVI, 1269 S., 32.80 DM) (нем.)
См. также РЖХим, 1954, 11330.

СЕРНАЯ КИСЛОТА, СЕРА И ЕЕ СОЕДИНЕНИЯ

26154. Техника псевдоожиженного слоя полностью окупается на новом сернокислотном заводе.— (Fluidized bed technique pays off in new sulfuric acid plant.—), Chem. Engng, 1955, **62**, № 8, 288—291 (англ.)

Описан з-д по произ-ву H_2SO_4 мощностью 450 *т* в день, получающий SO_2 окислением в псевдоожиженном слое руд с низким содержанием S. В. Ш.

26155 Д. Исследование автоклавного процесса выплавки серы из флотационных концентратов. Шептунов Н. А. Автореф. дисс. канд. техн. н., Научн. ин-т по удобр. и инсектофунгицидам, М., 1955

26156 Д. Денитрация продукционной башенной кислоты восстановителями. Резницкая В. Н. Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. хим.-технол. ин-т, М., 1955

26157 П. Способ и аппаратура для охлаждения и очистки от пыли промышленных и, в частности, обжиговых газов (Procédé et dispositifs de refroidissement et d'épuration de gaz industriels chargés de poussiére et notamment de gaz de grillage) [Metallgesellschaft A.-G.]. Франц. пат. 1063127, 29.04.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 3, 659 (нем.)]

Газ подвергают предварительной сухой (предпочтительно электрич.) очистке от пыли и охлаждают непосредственно жидкостью, далее из влажного газа удаляют As при помощи двух электрофильтров, между которыми имеется теплообменник для охлаждения газа водой. Г. Р.

26158 П. Способ концентрирования разбавленных растворов высококипящих кислот, напр. серной и фосфорной. Кауфман, Кольбе, Вагнер (Verfahren zum Konzentrieren von verdünnten Lösungen hochsiedender Säuren, wie Schwefelsäure und Phosphorsäure. Kaufmann Waldemar, Kolbe Ernst, Wagner Ernst.) [Farbwerke Hoechst Akt.-Ges. vormals Meister Lucius und Brüning.]. Пат. ФРГ 926307, 14.04.55

Разбавленные высококипящие к-ты (напр., отработанные прядильные р-ры в произ-ве искусств. волокна либо р-ры H_3PO_4, образующиеся при получении ее методом экстракции) концентрируют горячими газами путем непосредственного контакта их с к-той, стекающей в виде пленки по вертикальным поверхностям из угля и графита, стойким к агрессивным средам. Образующаяся накипь не препятствует ходу процесса. Аппарат представляет собой один или несколько расположенных один над другим массивных графитовых или угольных блоков, в которых имеются вертикальные каналы. К-та стекает по стенкам каналов и отводится в нижней части аппарата. Горячие газы поднимаются снизу и отсасываются совместно с образовавшимися водяными парами в верхней части аппарата. Для уменьшения сопротивления движению газов, вызываемого возрастанием по мере движения снизу вверх объема паров и газов, сечение каналов у верхних элементов испарителя делается больше, чем у нижних. Дана схема аппарата. Р. Ф.

См. также; 28029

АЗОТНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

26159. Пуск нового аммиачного завода.— (Starting up a new ammonia plant.—), Petrol. Refiner, 1954, **33**, № 11, 168—170

Описан з-д фирмы Phillips Chemical Company производительностью 450 *т* NH_3 в день. Г. Р.

26160 П. Установка и способ регенерации (получения) растворов газов в особенности растворов NH_3. Нибергалль (Einrichtung und Verfahren zur Wiedergewinnung und Gewinnung von gelösten Gasen, insbesondere zur Gewinnung von flüssigem Ammoniak. Niebergall Wilhelm) [Borsig A.-G.]. Пат. ФРГ, 893337, 19.10.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 14, 3089—3090 (нем.)]

Разделение в-в проводится в несколько ступеней (2 или более), причем тепло, поступающее от обратного холодильника в 1 ступени, используется для разгонки жидкости в следующей ступени. Для понижения расхода пара процесс регулируется так, чтобы тепло, поступающее в обратный холодильник, было бы примерно равным теплу, требуемому для отгонки самого легкого в-ва. Концентрирование паров на низших ступенях при т-рах охлаждения, соответствующих повышенному давлению, производится с помощью абсорбционного устройства. И. Л.

26161 П. Дополнительное приспособление в аппарате для окисления аммиака в окись азота. Лангос (Anordning ved ovn for forbrenning av ammoniakk til kvelstoffoksyd. Langass) [Norsk Hydro-Elektrisk Kvaelstofaktieselskab]. Норв. пат. 83715, 24.05.54

Для отвода тепла в контактном аппарате между катализатором и местом отвода тепла устанавливают ряд жаростойких экранов из Cr-Ni-сеток. Последние делают из проволоки диам. 0,5—1,5 *мм*; отверстия сеток 2—5 *мм*. Сетки могут быть зажаты между фланцами аппарата под слоем катализатора или же натянуты на плоское кольцо или кольцо из угольника и прикреплены к кольцевому фланцу, приваренному внутри аппарата. К. Г.

26162 П. Способ улавливания платины, улетучивающейся при сжигании аммиака. Хольцман (Verfahren zur Wiedergewinnung des bei der Ammoniakverbrennung sich verflüchtigenden Platins. Holzmann Hermann) [Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt vormals Roessler]. Пат. ФРГ 878799, 5.06.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 19, 4234 (нем.)]. Доп. к пат. ФРГ 747120.

Полученные при сжигании NH_3 горячие газы пропускают через газопроницаемый слой, содержащий Ag в тонкодисперсном виде на большой поверхности, напр. на керамиковых или металлич. кольцах Рашига, или в виде фольги. Ag может быть защищено от коррозии легирующими добавками Au, Pt, Pd, Ni, Fe, W, Rh, Ir, Os или Ru. Эти добавки могут быть введены также и диффузией. Г. Р.

26163 П. Получение моногалоидаминов. Марш (Preparation of monohaloamines. Marsh Nat

Н.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 504250, 13.07.54

Моногалоидамины получают р-цией (при обычной т-ре и нормальном давлении) галоида, разбавленного инертным газом (или без разбавления), с избытком NH_3-газа. При действии смеси паров Cl_2 и N_2 (содержание Cl_2 8 об.%) на NH_3-газ получают монохлорамин. Молярное соотношение $Cl_2 : NH_3 = 1 : 25$. И. Ш.

26164 П. Обезвоживание гидразина азеотропной перегонкой (Dehydration of hydrazine by azeotropic distillation) [Battelle Development Corp.]. Англ. пат. 703065, 27.01.54 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 6, 703 (англ.)]

К 100 ч. азеотропной смеси N_2H_4 с H_2O (содержание $N_2H_4 \sim 70\%$) добавляют (предпочтительно в паровой фазе, в процессе перегонки) 8—600 ч. анилина (или бензола, пиридина, фенола, *н*-гексиламина и др.) и смесь фракционируют в токе N_2. Анилин затем отслаивается из отогнанной смеси. Л. Г.

См. также: 26701—26703, 27918, 27925

СОДОВАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

26165 П. Предотвращение образования накипи при выпаривании и концентрировании морской воды или рассола. Сугимото, Яватая (Prevention of scale formation in evaporation and concentration of sea water or brine. Sugimoto Kyuichi, Yawataya Tadashi) [Asahi Glass Co.]. Япон. пат. 1266, 11.03.54 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 2, 1290—1291 (англ.)]

Предложен способ упаривания отбросного р-ра, содержащего (в *г/л*): $CaSO_4$ 1,1, $CaCl_2$ 120 и NaCl 50, получаемого при произ-ве соды по аммиачному методу. Р-р подвергается перегреву в закрытом сосуде, расположенном на 7 *м* ниже испарителя, до т-ры (75°), превышающей т. кип. (72° при 560 *мм* рт. ст.) жидкости в испарителе. При передаче р-ра в испаритель, заполненный гранулированным известняком, давление падает, и $CaSO_4$ осаждается на известняке или выделяется в виде суспензии. Р-р рециркулирует в первый сосуд и процесс повторяется до конц-ии $CaCl_2$ 165 *г/л*. В. Л.

МИНЕРАЛЬНЫЕ СОЛИ. ОКИСЛЫ. КИСЛОТЫ. ОСНОВАНИЯ

26166. Основные задачи химической переработки калийно-магниевых солей Прикарпатья. Фиалков Я. А. В сб.: Местные минеральные удобрения УССР. Вып. 1, Киев, Изд-во АН УССР, 1954, 319—327

Описаны особенности хим. и минералогич. состава калийно-магниевых солевых пород Прикарпатья и методы переработки их на калийные удобрения (гидротермич. метод, разработанный в Институте общей и неорганич. химии АН УССР). Показаны преимущества гидротермич. метода: возможность переработки калийно-магниевых пород любого состава, устранение операций коагуляции илов, получение в качестве конечного продукта конц. калийного удобрения — глазерита и некоторых других. Ю. К.

26167. Простой способ получения гипохлорита натрия.— (Sodium hypochlorite — the easy way.—), Chem. Engng, 1954, **61**, № 3, 128—130 (англ.)

Получение устойчивого NaClO, содержащего оптимальный избыток NaOH (напр., для 16%-ного р-ра NaClO избыток NaOH должен составлять 4 *г/л*), основано на регулировании окислительного потенциала. Разработано три метода: 1) периодич., в котором при достижении желаемого окислительного потенциала р-ра подается импульс от электродов, опущенных в хлорируемый р-р NaOH, на регулятор питания жидким Cl_2; 2) непрерывный метод с открытой цепью, в котором р-р NaOH и газообразный Cl_2 смешивают в струйном инжекторе и пропускают для завершения р-ции через башню с насадкой. Электроды для регулирования потенциала окисления помещают в жидкости, выходящей из башни; 3) непрерывный циклич. метод, при котором р-р NaClO циркулирует от сборника через смесительный бак с инжектором и обратно в сборник. NaOH добавляют к циркулирующей жидкости сразу после сборника, а газообразный или жидкий Cl_2— в инжектор. Поток Cl_2 регулируют при помощи самопишущего регулятора окислительного потенциала, электроды которого помещены в сборнике. А. С.

26168. Восстановление сульфата магния природным метаном. Беркман Я. П., Кушнир С. В., Докл. АН СССР, 1955, **104**, № 3, 448—451

Пропускают природный CH_4 над находящимся в печи $MgSO_4$, где он восстанавливается по р-ции: $4MgSO_4 + CH_4 = 4MgO + 4SO_2 + CO_2 + 2H_2O$. Использовали: безводн. $MgSO_4$ с размером зерен 0,2—0,6 *мм* и природный (дашавский) газ, содержащий CH_4 97,83%. Восстановление начиналось при 710±10°. Продукты восстановления: MgO, SO_2, S_2, H_2S, CS_2; соотношение их зависит от условий восстановления — в основном от т-ры. Расход CH_4 зависит от скорости пропускания газа. Сделан вывод, что при помощи природного газа можно полностью восстановить $MgSO_4$ до MgO при 750—950°, причем в зависимости от т-ры и скорости пропускания газа процесс можно вести с преимущественным получением либо SO_2, либо продуктов более глубокого восстановления: S, CS_2, H_2S. Дана схема установки. Библ. 8 назв. Э. К.

26169. Безводное разделение. Избирательное хлорирование частично гидролизованных хлоридов. Мей, Гендерсон, Джохансен (Anhydrous separation. Selective chlorination of partially hydrolyzed chlorides. May S. L., Henderson A. W., Johansen H. A.), Industr. and Engng Chem., 1954, **46**, № 12, 2495—2499 (англ.)

Дан подробный обзор различных методов разделения соединений Ta и Nb. Описан метод разделения Ta и Nb на основе селективного хлорирования, которое следует за горячей обработкой частично гидролизованных хлоридов Ta и Nb с избытком NH_4Cl. Исследовались безводн. хлориды Ta и Nb, полученные искусств. путем, и хлориды, полученные обработкой естественных руд. Степень гидролиза довольно точно определялась в первом случае примесью гидроокисей Ta и Nb с определенным содержанием влаги из расчета, что гидролиз идет по простому ур-нию: $2(Ta, Nb)Cl_5 + 5H_2O \rightarrow (Ta, Nb)_2O_5 + 10HCl$. Во втором случае степень гидролиза приблизительно определялась временем выдержки исходной смеси во влажном воздухе. Смесь хлоридов Ta, Nb и аммония с определенной степенью гидролиза помещалась в трубчатую печь из боросиликатного стекла и осторожно нагревалась до 500° в токе гелия. В течение часа т-ра удерживалась при 500° и затем велось хлорирование при этой т-ре в течение часа. Показано графически и в таблицах, что с увеличением степени гидролиза исходных хлоридов увеличивается кол-во остатка, уменьшается кол-во сублимата. Чистота сублимата по Nb достигает 99,5% (при 98% гидролизе смеси, содержащей Ta в три раза больше, чем Nb). При низких степенях гидролиза образуется почти чистая окись Ta. Предполагаемый механизм этого процесса: первоначальное нагревание выделяет пентахлориды Ta и Nb, которые не гидролизованы, затем гидролизованные хлориды дают пятиокись Ta и выделяют Nb как летучий оксихлорид Nb. При 500° образуются трихлориды и нитриды Ta и Nb, тетрахлориды Nb или даже элементарные Ta и Nb под дей-

ствием NH_4, H_2, N_2. При хлорировании всех низших хлоридов, окисей, нитридов и металлов будут образовываться летучие соединения и выделяться, оставляя посуществу чистую пятиокись Та как осадок. Этот метод не дает колич. разделения, однако при этом быстро получаются чистые соединения Та и Nb. Библ. 41 назв. См. также РЖХим, 1956, 4350. Л. Ю.

26170 Д. **Исследование процесса карбонизации алюминатных растворов в колонне непрерывного действия. Жевноватый А. И.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Всес. алюм. магниев. ин-т, Л., 1955

26171 Д. **Исследование влияния галогенов на графит. Шмеккенбехер** (Untersuchungen über die Einwirkung von Halogenen auf Graphit. Schmeckenbecher Arnold. Diss., Phil F., Kiel, 1953, Maschinenschr.), Dtsch. Naltionalbibliogr., 1955, **B**, № 7, 498 (нем.)

26172 П. **Способ получения устойчивых водных растворов H_2O_2** (Solution de peroxyde d'hydrogéne aqueux stable et procédé pour sa préparation) [Buffalo Electro-Chemical Cy, Inc.]. Франц. пат. 1072412, 13.09.54 [Chimie et industrie, 1955, **73**, № 3, 550 (франц.)]

К 10^6 ч. р-ра H_2O_2 добавляют 5—1000 ч. пиридинкарбоновой к-ты. Стабилизующее действие усиливается при дополнительном добавлении фосфорной к-ты, дегидратированных фосфатов, растворимого фосфата и т. п. О. С.

26173 П. **Производство сульфида натрия. Куделла, Винтерсбергер** (Production of sodium sulfide. Koudela Gerhard, Wintersberger Karl) [Badische Anilin-und Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. США 2719076, 27.09.55

Na_2S из Na_2SO_4 получают восстановлением последнего газообразным восстановителем в псевдоожиженном слое. В реакционное пространство, заполненное частицами сульфида, вводят Na_2SO_4 со скоростью, обеспечивающей его конц-ию в слое порядка 10% по весу (желательно $\leqslant 5\%$). Одновременно из печи удаляют соответствующие кол-ва сульфида. Восстановителем служит водород, применяемый в смеси с азотом. Такая схема, обеспечивая невозможность агломерации частиц, позволяет проводить процесс при постоянной и оптимальной т-ре 675—750° (в зависимости от вида катализатора, напр. $Na_2C_2O_4$). Л. Х.

26174 П. **Метод получения бикарбоната или карбоната калия. Бирман** (Verfahren zur Herstellung von Kaliumbicarbonat oder von Kaliumcarbonat. Birman Antoine) [Soc. d'Etudes Chimiques pour l'Industrie et l'Agriculture]. Пат. ФРГ 925947, 4.04.55

K_2CO_3 или $KHCO_3$ получают из растворов KCl (могут применяться технич. р-ры KCl с содержанием 5% NaCl) и CO_2 в присутствии моно- и диэтиламинов под давлением. Полученный твердый $KHCO_3$ переводится в K_2CO_3 обычным способом. Э. К.

26175 П. **Получение концентратов калийных руд флотацией. Дьюк** (Flotation Concentration of Potash Ores. Duke James B.) [Minerale and Chemicals Corp. of America]. Пат. США 2706559, 19.04.55 (англ.)

Предложен способ одновременного получения из сильвинита концентратов KCl тонкодисперсного и с меньшей дисперсностью. Руду дробят, смешивают с насыщ. р-ром водорастворимых составных частей руды, получая жидкую суспензию, затем удаляют из нее глину, после чего флотируют, применяя в качестве реагентов соединение алифатич. амина с длинной цепью и водонерастворимое масло. Концентрат далее подвергают повторной флотации (после смешения его с неорганич. колл. материалом) с получением тонкодисперсного KCl и необогащенного продукта из крупных частиц. П. П.

26176 П. **Способ флотационной обработки сырых или смешанных карналлитовых солей. Бахман** (Verfahren zur Schwimmaufbereitung von carnallitischen Roh- oder Mischsalzen. Bachmann Rudolf.) [Verkaufsgemeinschaft Deutscher Kaliwerke G. m. b. H., Abteilung Kaliforschungsstelle]. Пат. ФРГ, 931702, 16.08.55

Флотация карналлита (I) из р-ров, насыщ. I, сильвинитом и каменной солью, основана на применении смеси насыщ. алифатич. аминов (6—16 атомов С в цепи) и ненасыщ. алифатич. аминов (14—25 атомов С в цепи). Сырье или смешанные соли измельчают до получения смеси отдельных частиц I и сильвинита, затем разлагают I при растворении на холоду с образованием частиц KCl в конц. р-ре $MgCl_2$. Из полученного р-ра с высоким содержанием $MgCl_2$ (300 *г/л*) отделяют KCl и NaCl с помощью флотации с добавкой крахмала и (или) производных целлюлозы, а также пенообразователей и (или) масел. Для улучшения фильтруемости и для разложения еще не разложенных всплывших частиц I к вязким р-рам $MgCl_2$ прибавляют воду или р-ры с низкой вязкостью. Д. К.

26177 П. **Способ флотационного обогащения калийного сырья, загрязненного илом. Зингевальд** (Verfahren zur flotativen Aufbereitung von Kalirohsalzen, die durch Schlämme verunreinigt sind. Singewald Arno.) [Verkaufsgemeinschaft Deutscher Kaliwerke G. m. b. H. Abteilung Kaliforschungsstelle]. Пат. ГФР 931703, 16.08.55

Перед основным процессом флотации отделяют загрязнения добавлением специфич. флотирующих средств (метиловый эфир целлюлозы, щел. соли карбоновых к-т, крахмал и его производные, особенно гликолят крахмала, или смесь всех указанных реагентов) и небольших кол-в пеносборателей. Основная флотация солей К проводится с предварительно флотированной сырой солью или с промежуточным продуктом, в результате чего получают концентрат этих солей. Пример: сырая соль содержит 178 *кг* K_2O в 1 *т*. Предварительная флотация для отделения ила проводится с добавкой 25 *г* глюколята целлюлозы на 1 *т* сырья и дает продукт с содержанием 25,1% K_2O (2,7% от общего кол-ва K_2O), используемый в качестве продажных калийных удобрений. Основная флотация проводится с добавкой 75 *г* соответствующего амина (напр., октиламина) на 1 *т* промежуточного продукта и дает концентрат KCl с содержанием 55,3% K_2O (92,8% от общего кол-ва K_2O). В остатке получают продукт с содержанием 1,12% K_2O (4,5% от общего кол-ва K_2O). Д. К.

26178 П. **Способ получения белого карбоната кальция. Кюсперт** (Verfahren zur Herstellung von reinweißem Calciumcarbonat. Küspert Karl) [Blendax-Werke R. Schneider und Co.]. Пат. ФРГ 923007, 31.01.55

Из щелоков или суспензии $Ca(OH)_2$, содержащих значительные кол-ва соединений Mn, осаждают $CaCO_3$ с помощью CO_2 в присутствии гидразина или гидроксиламина. Обесцвечивание наступает благодаря образованию белого $MnCO_3$ и частично за счет образования растворимых соединений Mn. Наиболее рационально восстановитель прибавлять под конец карбонизации в нейтр. или углекислый р-р. Л. Х.

26179 П. **Метод производства гранулированного хлористого кальция. Беннетт, Кармуч** (Method of producing calcium chloride pellets. Bennett Wallis R., Carmouche Lois N.) [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2646343, 21.07.53

Для получения твердых плотных гранул $CaCl_2$ (I) в агломерационном барабане непрерывно смешивают

порошкообразные отходы безводн. и полубезводного I (полученные из последней и предпоследней стадий процесса) с непрерывно распыляемым р-ром I (конц-ия ⩾50%) в присутствии газа, имеющего т-ру 200—500°, осушающего массу. Т-ра массы в процессе 150—190°. Подвергая ее сушке газом при 150—190°, получают продукт, содержащий 3—13% H_2O. Дальнейшая сушка газом при 250—500° приводит к получению безводн. I. На соответствующих стадиях процесса производится дробление промежуточных продуктов и сепарация с возвратом отходов в производственный цикл. Приведена схема процесса. В. Д.

26180 П. Метод получения азотсодержащих фосфорнокислых соединений, образующих водорастворимые комплексные соли щелочно-земельных металлов. Ватцель (Herstellung von zur Bildung von wasserlöslichen Erdalkalikomplexsalsen besonders befähigten Stickstoff — Phosphorsäure — Verbindungen. Watzel Rudolf) [Chemische Fabrik Joh. A. Benckiser G. m. b. H.]. Пат. ФРГ, 754120, 10.06.55

Диамидофосфорную к-ту выдерживают длительное время при 110—180° (преимущественно при 150°). Охлажденный продукт имеет состав 75,46% P_2O_5 и 25,66% N и представляет собой белую, легко распыляющуюся соль, которая является хорошим комплексообразователем для ионов щел.-зем. и тяжелых металлов и обладает буферными свойствами. Л. Х.

26181 П. Способ разложения хромита цинка или смеси окислов цинка и хрома. Шуберт, Фогель (Verfahren zum Aufschluß von Zinkchromit bzw. Mischungen von Zinkoxyd und Chromoxyd. Schubert Friedrich, Vogel Aloys) [Farbenfabriken Bayer]. Пат. ФРГ 886599, 17.08.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 7, 1568 (нем.)]

Хромит. Zn или смеси окислов Zn и Cr разлагают с помощью карбонатов или гидроокисей щел. металлов. При этом добавляется ZnO или такие соединения Zn, которые при прокаливании переходят в ZnO. Н. А.

26182 П. Способ получения гидридов, содержащих алюминий. Хертвиг (Verfahren zur Herstellung aluminiumhaltiger Hydride. Hertwig Askan) [Riedel-de- Haën A.-G.]. Пат. ФРГ 921986, 7.01.55

Гидриды, содержащие Al, как напр. галоидомагниево-алюминиевый гидрид $HalMg(AlH_4)$, AlH_3, а также $Mg(AlH_4)_2$, получают путем гидрирующего расщепления соединений Гриньяра, растворенных или суспензированных в инертном р-рителе, обработкой H_2 с последующим обменным разложением полученного продукта галоидной солью Al. Получение того или иного продукта зависит от кол-ва добавляемого $AlHal_3$. Процесс может быть осуществлен в одну ступень, если к соединению Гриньяра до обработки его H_2 прибавить рассчитанное кол-во $AlHal_3$. Гидрирующее расщепление целесообразнее всего проводить при нагреве и повышенном давлении. $HalMg(AlH_4)$ может быть далее разложен путем нагревания на $Mg(AlH_4)_2$ и $MgHal_2$. Р. Ф.

26183 П. Приготовление гидрозолей двуокиси кремния. Кимберлин, Гладроу (Processes for the manufacture of silica hydrosols. Kimberlin Charles N., Jr, Gladrow Elroy M.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2708186, 10.05.55

Смешивают р-р силиката щел. металла с избытком к-ты (и кислым р-ром, содержащим гидрозоль SiO_2) так, чтобы смесь имела pH⩽5,0. Смесь пропускают через слой катионита (К), при этом ионы щел. металла удаляются и вместо соли щел. металла образуется к-та. Кислый р-р, содержащий SiO_2, удаляют из слоя К и меньшую часть этого р-ра отбирают в качестве готового продукта. Остальную часть смешивают с некоторым кол-вом к-ты и силиката щел. металла, чтобы возместить убыль к-ты и SiO_2. Образовавшийся р-р, имеющий pH ⩽ 5,0, вновь пропускают через этот же К. Цикл повторяется до тех пор, пока почти весь слой К не будет отработан. В. Ш.

26184 П. Метод получения моноокиси титана. Сиберт, Карлтон (Verfahren zur Herstellung von Titaniummonoxyd. Sibert Merle E., Carlton Stuart S.) [Horizons Titanium Corp.]. Пат. ФРГ, 924927, 14.04.55

TiO высокой чистоты получают нагреванием тончайшей смеси (или спрессованных из нее шариков) стехиометрич. кол-в TiC и Ti_2O_3 при т-ре ⩾1400° (1500—1750°) в вакууме или в инертной среде. Образующаяся CO удаляется. Ti_2O_3 для данного процесса получают нагреванием при 1000—1200° в вакууме или в инертной среде тончайшей смеси TiO_2, TiC, MgO, ZnO или CaO. Образовавшаяся CO и пары металла отделяются. Получение TiO может быть осуществлено в одну ступень нагреванием смеси TiO_2, MgO, ZnO или CaO и TiC сначала до 1000—1200° для получения TiO_3, а затем до 1400° для получения TiO. Кол-во TiC в смеси должно быть достаточным для обеих р-ций. Е. Б.

26185 П. Метод производства галогенида циркония. Кампбелл (Method of producing zirconium halide. Campbell Ivor E.) [United States Atomic Energy Commission]. Пат. США 2716051, 23.08.55

Для иодирования карбонитрида Zr его выдерживают в атмосфере J_2 при т.⩾1000° в течение 1—2 часов (операция «пропитки»), после чего в токе J_2 при 1100° проводят иодирование. При 1100° 59% J_2 участвуют в образовании ZrJ_4. Без предварительной «пропитки» иодирования не происходит. Л. Х.

26186 П. Способ получения гидроксиламинсульфонатов (Verfahren zur Herstellung von Hydroxylaminsulfonaten) [De Directie van de Staatsmijnen in Linburg, handelend voor en namens den Staat der Nederlanden]. Швейц. пат. 295041, 16.02.54 [Chemia, 1954, 8, № 4, 104 (франц.)]

Раствор NH_4NO_2 и другого NH_4-соединения распыляют в токе SO_2. Поток смеси пропускают на охлаждающие поверхности. К. Г.

26187 П. Способ получения хлора. Фришер (Verfahren zum Herstellung von Chlor. Frischer Hermann) [Hermann Frischer G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 925288, 17.03.55

Хлор получают из хлоридов или HCl (газ) действием избытка HNO_3 по р-циям: $HCl + HNO_3 = {}^1/_2 Cl_2 + NO_2 + H_2O$ или $NaCl + 2HNO_3 = NaNO_3 + {}^1/_2 Cl_2 + NO_2 + H_2O$ при нагревании реакционной смеси до кипения. Полученная газо-паровая смесь, состоящая главным образом из Cl_2, окислов азота, HNO_3 и воды, пропускается снизу вверх через колонну, в которой противотоком стекает конц. H_2SO_4 для связывания воды и разрушения NOCl, а затем подвергается кипячению для разрушения нитрозилсерной к-ты. После этого горячую газо-паровую смесь, состоящую из окислов азота, Cl_2 и HNO_3, или пропускают через дефлегматор и холодильник, откуда конц. HNO_3 (к-та) отбирают и снова направляют в процесс; или охлаждают и обрабатывают свежедобавленной 55—65%-ной HNO_3 для денитрации выделившейся нитрозы, при этом окислы азота переводятся в HNO_3, которую снова направляют в процесс. Перед р-цией HNO_3 подогревают газо-паровой смесью из противоточной колонны. Д. К.

26188 П. Аппарат для получения хлористого водорода и хлора. Кунцер, Раше, Криг, Шарфенбергер (Vorrichtung zum Umsetzen von Chlor und Wasserstoff zu Chlorwasserstoff. Kunzer Werner, Rasche Wilhelm, Krieg Oskar, Scharfenberger August) [Badische Anilin-und Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 923844, 21.02.55

Патентуется аппарат, в котором реакционное пространство совмещено с устройством для охлаждения продуктов р-ции. В качестве реакционного пространства служит цилиндр с двойными стенками, закрытый снизу. С противоположной стороны на него надет другой цилиндр, также с двойными стенками, но закрытый сверху. В днище внутреннего цилиндра находится горелка, через которую вводится хлоро-водородная смесь. Реакционный газ направляется вверх, проходит пространство между цилиндрами и выходит через штуцера. При этом газ охлаждается на полых стенках обоих цилиндров. Охлаждающая вода поступает через штуцер в полую стенку внешнего цилиндра и оттуда через петлеобразную и распределительную трубки поступает в полую стенку внутреннего цилиндра, откуда выходит через штуцер. Для улучшения процесса охлаждения имеются особые приспособления, расположенные в пространстве между цилиндрами, удлиняющие путь прохождения газа. Реактор может иметь несколько цилиндрич. двухстенных холодильников, через которые газ может проходить последовательно или параллельно. Дана схема. Д. И.

26189 П. Метод обезвоживания брома. Хенне, Рач (Verfahren zum Entwässern von Brom. Henne Hans, Ratsch Kurt) [Wintershall A.-G.]. Пат. ФРГ 923546, 17.02.55

Полное обезвоживание Br_2 (до 0,004%) достигается пропусканием жидкого или газообразного влажного брома над (или через) стружками металлич. магния. Процесс обезвоживания проходит мгновенно, если стружки активированы небольшим кол-вом иода. Л. Х.

См. также: 26486

УДОБРЕНИЯ

26190. Мощность промышленности удобрений быстро возрастает.— (Fertilizer capacity grows rapidly.—), Chem. and Engng News, 1955, **33**, № 24, 2478—2479 (англ.)

Приведены особенности развития пром-сти удобрений США. Е. Б.

26191. Природный фосфат — преобладающее сырье. Цими (Rohphosphat ein dominierender Ausgangsstoff. Zymy Erich), Lab.-Praxis, 1955, **7**, № **6**, 67—68 (нем.)

Обзор. Природные фосфаты, их происхождение и добыча; произ-во и применение P, H_3PO_4 и их производных; применение соединений P и фосфатов в промсти и с. х., роль соединений P в жизни растений и животных. Е. Б.

26192. Опыт исследования термофосфатов, приготовленных из украинских фосфоритов. Лазурский А. В., Хорошкова Е. Д. В сб.: Местные минеральные удобрения УССР. Вып. 1, Киев, Изд-во АН УССР, 1954, 182—191

Плавленые фосфаты, полученные в электропечи при 1450—1500° из кролевецкого и подольского фосфоритов с добавками флюсов (сода или молотый шамотный кирпич с железной окалиной) и гранулированные при охлаждении водой, а также прокаленный в муфельной печи (3 часа при 1250°) подольский фосфорит в вегетационных опытах, проведенных с просом на темносером оподзоленном суглинке, не имели преимуществ перед обычной фосфоритной мукой как в отношении влияния на содержание в почве подвижных форм фосфорной к-ты, так и в отношении влияния на урожай (в особенности зерна). Е. Б.

26193. Флотация североафриканской фосфатной руды. Миш (Aspects de la flottation des minerais de phosphate de l'Afrique du Nord. Miche R.), Rev. ind. minérale, 1954, 35, № 606, 216—227 (франц.)

Разработана флотация фосфатов при помощи жирных к-т или мыл и т. п. (проверено на установке производительностью 12 *т/час*), и флотация силикатных примесей при помощи алифатич. аминов с длинной цепью. С экономич. точки зрения электростатич. метод разделения породы может выгодно конкурировать с флотацией. Е. Б.

26194. Разложение опилок сахарного клена путем обработки безводным аммиаком и заражения грибком *coprinus ephemerus*. **Дейви** (Decomposition of hard maple sawdust by treatment with anhydrous ammonia and inoculation with *coprinus ephemerus*. Davey Charles B.), Trnas. Wisconsin Acad. Sci., Arts and Letters, 1953, **42**, 177—181 (англ.)

Для получения удобрения опилки сахарного клена обрабатывали безводн. NH_3, затем нейтрализовали H_3PO_4 и добавляли соответствующее кол-во солей, напр. K_2SO_4. Далее материал заражали разрушающими древесину грибками. Библ. 11 назв. В. В.

26195. Методика определения сыпучести зернистых и порошкообразных продуктов и рассеваемости удобрений. Пестов Н. Е., Пауткина Е. И. В сб. Исследования по прикл. химии, М.—Л., Изд-во АН СССР, 1955, 290—297

Прибор для быстрого лабор. определения (за 10—20 мин.) относительной сыпучести зернистых и порошкообразных продуктов и относительной рассеваемости удобрений состоит из ряда металлич. воронок с различными углами наклона конуса и различными размерами выходных отверстий, закрываемых снизу крышками. Насыпанный в воронки продукт сжимается стержнями с грузом. При измерениях определяют номер воронки, через которую начал высыпаться продукт. Показателями относительной сыпучести или рассеваемости удобрений является их место в 12-балльной шкале; точность определения 0,25 балла. Для определения требуется $\leqslant 1$ *л* продукта. А. И.

26196 П. Способ понижения кислотности растворов и расплавов нитрата кальция, содержащих фосфат. (Procédé pour diminuer l'acidité de solutions ou de masses fondues de nitrate de calcium contenant du phosphate) [De Directie Van de Staatsmijnen, in Limburg agissant pour et au nom de l'Etat néerlandais, Stamicarbon N. V.]. Франц. пат. 1071404, 31.08.54 [Ind. chim., 1955, **42**, № 453, 122 (франц.)]

Непрерывный способ состоит в том, что аммиак вводят в жидкую массу, pH которой поддерживают между 4 и 5. Образующийся осадок удаляют фильтрованием. Э. М.

26197 П. Способ нейтрализации аммиаком растворов, полученных при разложении фосфорита. Бём (Sätt att med ammoniak neutralisera genom uppslutning av råfosfat erhållina lutar. Böhm E. O.) [Stockholms Superfosfat Fabriks AB]. Швед. пат. 149287, 22.03.55

Предложен способ двухступенчатой нейтр-ции р-ров, полученных при разложении фосфорита HNO_3, отличающийся тем, что в 1-й ступени к р-ру добавляют 65—90% от всего кол-ва NH_3 и выдерживают р-р $\geqslant 2$ час. после добавления, во 2-й ступени добавляют остаток NH_3 и выдерживают не <1 часа после нейтр-ции. К. Г.

26198 П. Способ получения фосфорных удобрений (Verfahren zur Herstellung von Phosphatdüngemitteln) [Societe Anonyme Potasse et Engrais Chimiques]. Пат. ФРГ 891275, 28.09.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 12, 2696 (нем.)]

В массу, полученную после обработки природных фосфатов минер. к-тами (особенно HNO_3), до прибавления нейтрализующих средств вводится такое кол-во

Fe^{II} ионов, чтобы на 100 молей H_3PO_4 пришлось не менее 20 *г-атомов* Fe, кроме того, может быть добавлено столько *г-ионов* SO_4^{2-}, чтобы весь $Ca(NO_3)_2$ был превращен в $CaSO_4$. Добавлением PO_4^{3-} или CO_2 содержащийся в смеси $Ca(NO_3)_2$ может быть превращен в $Ca_3(PO_4)_2$ или в $CaCO_3$. Осажденный Ca-фосфат растворяется в лимоннокислом аммонии независимо от т-ры сушки и длительности хранения. И. Л.

26199 П. Способ получения лимоннорастворимого фосфата из фосфатного сырья и получающиеся при этом продукты (Method of rendering the phosphoric anhydride of rock phosphate soluble in citric acid, and products obtained thereby) [Industrial & Financial Association, Inc.]. Англ. пат. 698756, 21.10.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 11, 6638 (англ.)]

Природный фосфат измельчают до тонины, при которой на сите 0,15 *мм* остается 5% остатка, перемешивают с р-ром NaOH (уд. в. 1,45—1,53) и нагревают при т. кип. (180—200°) с обратным холодильником 1 час. Смесь быстро охлаждают до т-ры в пределах 130—36° и получают продукт, который после фильтрования и промывки (для удаления 95% NaOH) можно применять в качестве удобрения. Р-р NaOH берут со 100%-ным избытком против теоретич. необходимого для замены Ca^{2+} на Na^+. Удобрение содержит 95% фосфата в лимоннорастворимой форме. При сушке его следует избегать т-р от 130 до 145°. Е. Б.

26200 П. Способ повышения растворимости фосфатных шлаков в лимонной кислоте. Трёмель, Виллемс (Verfahren zur Erhöhung der Zitronensäurelöslichkeit von Phosphatschlacken. Trömel Gerhard, Willems Jakob) [August Thyssen-Hütte A.-G., und Max-Planck-Institut für Eisenforschung, e. V.]. Пат. ФРГ 900817, 4.01.54 [Stahl und Eisen, 1954, **74**, № 16, 1028 (нем.)]

Для увеличения растворимости фосфатных шлаков в лимонной к-те предлагается добавлять TiO_2 в виде руды, содержащей Ti (ильменит) или другой руды, одной или в соединении с песком. При этом не происходит образования вязких шлаков. Е. З.

26201 П. Средство улучшения почвы. Тромсдорф, Абель, Фёлькер (Bodenverbesserungsmittel. Trommsdorff Ernst, Abel Gerhard, Völker Theodor) [Röhm und Haas G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 927444, 9.05.55

В качестве средств, улучшающих почву, патентуются смешанные полимеризаты акриловой или соответственно метакриловой к-ты с метиловым эфиром метакриловой к-ты, кальциевые соли которых растворимы настолько, что 10 *мл* 0,5%-ного водн. р-ра щел. соли такого полимеризата не дают осадка с 5 *мл* 0,5%-ного р-ра $CaCl_2$. Н. А.

26202 П. Получение компоста для садоводства и сельского хозяйства. Кристенсен (Compost for horticultural or agricultural use and the production thereof. Christensen W. G. A.). Англ. пат. 701234, 23.12.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 40, 9124 (нем.)]

Компост получают сбраживанием в маленьких кучах торфяного мусора и отжима, оставшегося в фильтрпрессе при произ-ве пенициллина (или других остатков произ-ва антибиотиков в промытом или непромытом состоянии). Процесс ведут при 45—60° в течение 6—10 недель в присутствии термофильных бактерий. Соотношение между торфом (75% сухого в-ва) и отжимом (24% сухого в-ва) в смеси от 1 : 1 до 1:13. Э. К.

26203 П. Материал для стабилизации почвы. Уолш, Фаулгер (Soil stabilizing material. Walsh C. L., Foulger F.). Англ. пат. 714001, 18.08.54 [J. Appl. Chem., 1955, **5**, № 3, 1343 (англ.)]

Материал представляет собой смесь портландского цемента (94,5%), пентахлорфенола или хлорированной крезоловой к-ты или р-ра обоих в-в (0,5%) и органич. наполнителя (шелуха хлопковых семян и т. п.) (5%). Типичная смесь состоит из 300 вес. ч почвы, 15 ч. стабилизатора и 48 ч. воды. М. Г.

ПЕСТИЦИДЫ

26204. Применение продуктов промышленности органического синтеза в сельском хозяйстве. Мельников Н. Н., Сообщ. о науч. работах Всес. хим. о-ва им. Менделеева, 1955, № 2, 17—32

См. РЖХим, 1955, 5931.

26205. Современные инсектициды и их гигиеническое значение. Келландер (Moderna insektsmedel och deras användning inom hygienisk verksamhet Kjellander Börje), Hyg. revy, 1954, **43**, № 6, 336, 339—346 (швед.)

Описаны хлорорганич. инсектициды и способы их применения для защиты человека и жилья от насекомых. К. Г.

26206. Упрощенные способы приготовления масляных эмульсий ДДТ. Гегенава Г. В., Сообщ. АН ГрузССР, 1955, **16**, № 8, 633—639

Предложен простой способ приготовления концентратов масляной эмульсии ДДТ, содержащих (в %): ДДТ 10—30, трансформаторного, веретенного или вазелинового масла 50—66,6, сульфитно-спиртовой барды (I) 7,5 (в пересчете на сухой остаток) и воды 12,5—22,5. Метод назван «способом дробного эмульгирования». Для получения концентрата рассчитанное кол-во масла разделяют предварительно на две части и в одной части при 90° растворяют ДДТ. К конц. р-ру **I** (уд. вес 1,280—1,285) постепенно при перемешивании приливают масло, затем р-р ДДТ в масле и воду. Полученный препарат эффективен в борьбе с вредителями плодовых культур, в том числе с калифорнийской щитовкой, и не расслаивается при хранении. Ю. Б.

26207. О различной устойчивости к ГХЦГ долгоносиков *Callosobruchus chinensis* L., **выращенных в различных условиях. Исикура, Одзаки** (飼育密度を異にしたアズキゾウ ムシの BHC に對する抵抗性の相違について. 石倉秀次,尾崎幸三郎),防蟲科學, Ботю кагаку, Scient. Insect Control, 1953, 18, № 3, 85—89 (япон.; рез. англ.).

Определялась летальная конц-ия γ-изомера ГХЦГ при контактном действии для *C. chinensis*. Для испытаний взяты поколения, выведенные от 50, 100 и 200 пар насекомых на 50 *г* индийских бобов. Средняя LD для насекомых, воспитанных в большой тесноте, понижается. Насекомые, воспитанные в различных условиях, имеют различные размеры тела, что связано с устойчивостью обоих полов к ГХЦГ. К.Ш.-Ш.

26208. Влияние ДДТ на энзиматическое окисление и фосфорилирование. Саклин, Террьер, Реммерт (Effect of DDT on enzymatic oxidation and phosphorylation. Sacklin John A., Terriere L. G., Remmert LeMar F.), Science, 1955, **122**, № 3165, 377—378 (англ.)

Изучено влияние ДДТ на окисление промежуточных продуктов цикла лимонной к-ты (ЛЦ) и окислительное фосфорилирование в случае, когда окисление и фосфорилирование катализируются клеточными включениями. 250 мух *Musca domestica* (смесь полов) анастезировались на холоду и гомогенизировались в течение 2 мин. с 10 *мл* гомогенизационной среды (ГС) с pH 7,4, содержащей 0,1 моля фосфорнокислого К, 0,25 моля сахарозы и по 4 μмоля солей пировиноградной, лимонной, α-кетоглютаровой, янтарной и яблоч-

ной кислот для стабилизации клеточных частиц. Полученная кашица с 5 *мл* промывной жидкости отжималась через ткань в 15-*мл* центрифужную пробирку. Немедленно после этого хитин и клеточные оболочки отделялись центрифугированием при 460 *g* в течение 3 мин. и отбрасывались. Фракция, содержащая клеточные включения, отделялась центрифугированием при 12800 *g* в течение 5 мин. Осадок вновь суспендировался в 5 *мл* буфера и переосаждался при 12800 *g* в течение 5 мин. Отмытая таким образом фракция взвешивалась в 8,5 *мл* гомогенизационной среды и эта взвесь добавлялась в сосудики аппарата Варбурга, где проводилось определение поглощения O_2. Микроскопич. исследование препарата показало, что в поле присутствовали однородные частицы, окрашивавшиеся янусовым зеленым Б. При применении в качестве субстрата аскорбината (I) в сосудике содержалось также по 1 μ моля каждого субстрата, включенного в ГС. В конц-ии $5 \cdot 10^{-5}$ моля (17,7*мг/кг*) ДДТ почти полностью подавляет окисление смеси субстратов ЛЦ и окислительное фосфорилирование. Ощутимый эффект получен и при $5 \cdot 10^{-6}$ моля (1,77 *мг/кг*). Показано также, что ДДТ прямо или косвенно подавляет окисление всех субстратов, а не какого-либо одного из них. Для того чтобы определить, не зависит ли этот эффект от угнетения цитохромоксидазы (II), было проведено сравнительное изучение влияния ДДТ на окисление промежуточных продуктов ЛЦ и на окисление I в присутствии цитохрома С (III). При добавлении максим. кол-в III и при использовании I в качестве электронодонора угнетение окисления не получено. В отсутствие I угнетение окисления при добавлении ДДТ происходило независимо от наличия или отсутствия III. Таким образом, действие ДДТ не может быть объяснено угнетением II. ДДТ подавляет какие-то другие окислительные процессы ЛЦ, причем при конц-иях много меньших чем те, которые, повидимому, требуются для угнетения II. Ю. Ф.

26209. Эффективность препаратов НИУИФ в борьбе с гоммозом хлопчатника. Ватолкина К., Хлопководство, 1955, № 9, 37—39

Изучено влияние протравливания семян против гоммоза гранозаном (I), меркураном (II), 15%-ным и 20%-ным трихлорфенолятом меди и гексахлорфенолом на жизнеспособность и всхожесть семян. Все препараты не оказывают отрицательного действия. Лучшее обеззараживание от гоммоза получено при действии ртутных препаратов I, II в кол-ве 10 *кг/т* (посев сухими опушенными семенами); при посеве увлажненными семенами — 20%-ным трихлорфенолятом меди в кол-ве 7—8 *кг/т*; для обработки делинтерованных семян II или I—4—5 *кг/т* (при посеве сухими семенами). М. Г.

26210. Действие системных инсектицидов на бобы какао. Спон (Invloed van systemische insecticiden op de cacao-boon. Spoon W.), Voeding, 1954, 15, № 2, 67—68, 72—73 (голл.)

В результате применения инсектицида анан (*бис*-диметиламид фторфосфорной к-ты) на плантациях деревьев какао установлено, что бобы какао (БК) получили привкус, хотя содержание в них инсектицида было ниже американской нормы 0,1 *мг/кг*. При кормлении БК морских свинок и гамбианской крысы *Cricetomys gambianus* животные БК не принимали ни в сыром, ни в переработанном виде. К. Г.

26211. Защита дерева от личинок *Triplochiton scleroxylon*. Букок (La protection du bois contre les lyctus. Boocock D.), Rev. internat. bois, 1954, 21, № 199, 227 (франц.)

Описана защита инсектицидами (пентахлорфенолятом Na) сухой и частично сухой древесины от повреждения личинками *T. scleroxylon*. Т. Ш.

26212. Измерение реакции проволочников на почвенные инсектициды с помощью радиоактивного кобальта. Фредериксен, Лилли (Measuring wireworm reactions to soil insecticides by tagging with radioactive cobalt. Fredericksen C. F., Lilly J. H.), J. Econ. Entomol., 1955, 48, № 4, 438—442 (англ.)

В лабор. условиях изучены горизонтальные и вертикальные передвижения личинок (Л) рода *Melanotus* в почве, обработанной линданом (I), альдрином (II), дильдрином (III) и гептахлором (IV). Кусочки проволоки из Co^{60} приклеивали на спинную поверхность последнего сегмента Л. Местоположение Л в почве определяли измерением интенсивности радиации. Меньше всего Л передвигались в почве, обработанной I и II, затем—IV. III влиял на передвижения меньше, чем I, II и IV. Е. Г.

26213. Опыт авиахимборьбы с зеленой дубовой листоверткой в Малаховском лесничестве. Казанский Н. А., Лесное х-во, 1955, № 12, 68—69

26214. Учет эффективности авиахимборьбы с зеленой дубовой листоверткой. Рубцова Н. Н., Лесное х-во, 1955, № 12, 54—56

26215. Дезинсекция газообразным бромистым метилом. Челландер (Gasbehandling med metylbromid i insektsbekämpande syfte. Kjellander B.), Hyg. revy, 1955, 44, № 6, 248—254, 257 (швед.)

CH_3Br применяют для дезинсекции растительных пищевых продуктов на складах (муки и зерна, фруктов, картофеля и других овощей), а также помещений мельниц, складов и кладовых и почвы в парниках и оранжереях. К. Г.

26216. Сравнение метода оценки действия антиметаболитов, основанного на изучении действия различных доз, и метода, основанного на определении времени, требующегося, чтобы вызвать одинаковое действие одинаковыми дозами веществ. Берчфилд, Уилкоксон (Comparison of dosage-response and timeresponse methods for assessing the joint action of antimetabolites. Burchfield H. P., Wilcoxon Frank), Contribs Boyce Thompson Inst., 1954, 18, № 1, 79—82 (англ.)

Описание двух методов определения активности бинарных смесей инсектицидов и соотношение этих методов. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 13452. К. Б.

26217. Хроматография на бумаге некоторых фосфорорганических инсектицидов. IV. Метод выявления пятен ингибиторов холинэстеразы in vitro. Кук (Paper chromatography of some organic phosphate insecticides. IV. Spot test for in vitro cholinesterase inhibitors. Cook J. W.), J. Assoc. Offic. Agric. Chemists, 1955, 38, № 1, 150—153 (англ.)

Метод основан на определении местоположения пятен фосфорорганич. инсектицидов-ингибиторов холинэстеразы непосредственно на хроматограмме с помощью р-ции холинэстераза-ацетилхолин. Берут три полоски бумаги ватман № 1 того же размера, что и хроматограмма. Одну полоску смачивают водой, так чтобы ее было достаточно для равномерного и интенсивного увлажнения хроматограммы, которую накладывают сверху. Следующую полоску смачивают погружением в препарат фермента с индикатором, состоящий из 1 ч. плазмы крови человека, 3 ч. воды, 0,1 ч. 0,1 н. NaOH и 0,25 ч. р-ра индикатора (0,15 *г* бромтимолового синего в 25 *мл* 0,1 н. NaOH) и помещают эту полоску на хроматограмму. Через 5—10 мин. третью полоску пропитывают р-ром ацетилхолина (0,1 *г* хлорида ацетилхолина в 25 *мл* воды) и накладывают сверху. Через несколько минут цвет участков, где активность фермента не подавлена, переходит из голубого в желтый в результате изменения pH, происходящего под

влиянием выделения и процессе р-ции CH_3COOH. Через 30—40 мин. р-ция заканчивается. Места расположения ингибиторов холинэстеразы на хроматограмме выявляются в виде неизменившихся голубых участков на общем желтом фоне. Чувствительность метода для некоторых продуктов очень высока. При нанесении 0,2 γ систокса, 2 паратиона, 4 γ метилпаратиона, 20 γ хлортиона, 4 γ-ЭПН, 20 γ малатиона, 0,02 γ диазинона, 20 γ ОМПА, 0,2 γ ТЭПФ, 0,2 γ OS-2046, 0,2 γ сульфатепф, 2 γ триэтилтиофосфата и и 0,2 γ диптерекса на хроматограммах четко выделяются зоны угнетения холинэстеразы, указывающие на присутствие ингибитора. Сообщение III см. РЖХим, 1955, 46443. Ю. Ф.

26218. Исследования по образованию инсектицидного тумана, пригодного для использования в военном деле. I. Исследования с бестермическим аэрозольным генератором. Моррилл, Халь, Лотце. II. Растворители для инсектицидных аэрозольных составов. Моррилл, Уэсли (Studies on insecticidal fog generation for military use. I. Military research on a nonthermal aerosol fog generator. Morrill A. W., Hahl R. G., Lotze K. A. II. Solvents for insecticidal fog formulations. Marrill A. W., Jr, Wesley Carl, Jr), Mosquito News, 1955, **15**, № 2, 85—90 (англ.)

I. Лабораторными опытами установлена возможность построения простой по конструкции полевой туманообразующей машины механич. действия; воздуходувка низкого давления, но высокой производительности и наконечники со сравнительно широкими отверстиями создают большие конструктивные и эксплуатационные преимущества.

II. Путем применения в качестве р-рителей различных смесей углеводородов (керосин, моторное масло, тетрахлорэтилен и т. п.) можно изменять дисперсность туманов. Приведены данные полевых опытов, в которых капельки тумана, полученного механич. и термич. методами, улавливали на пластинки, покрытые окисью магния. Е. Г.

26219. Изучение химического способа борьбы с болезнями фруктовых деревьев, находящимися в стадии покоя. Предварительное сообщение. I. Действие опрыскивания препаратами на черную пятнистость японских груш, вызываемую ***Alternaria Kikuchiana*** Tanaka. **Ямада, Киси** (果樹病害に對する休眠期の藥劑撒除に關する研究.（予報1）. 梨黒斑防す對する休眠期撒布劑の効果. 1. 山田畯一, 岸國平）, 園藝學會雜誌, Энгэй гаккай дзасси, J. Hortic. Assoc. Japan, 1955, **24**, № 1, 41—50 (япон.; рез. англ.)

Изучено опрыскивание груш бордосской смесью (I), известково-серным отваром (II), ртутным фунгицидом «риоген» (III), пентахлорфенолятом Na (IV), смесью II и IV и смесью (V) пентахлорфенола и эмульсии машинного масла. Смесь II и IV эффективно тормозит образование и прорастание спор *A. Kikuchiana*, III и V тормозит образование, а I тормозит прорастание спор *A. Kikuchiana*. II не эффективен в борьбе с *A. Kikuchiana*. Ю. Б.

26220. Влияние жесткости воды на четвертичные аммониевые гермициды. Клаймек (Effect of hard water on quaternary ammonium germicides. Klimek John W.), Soap and Chem. Specialties, 1955, **31**, № 5, 207, 209, 211, 213 (англ.)

Определено влияние жесткости воды (ЖВ) на гермицидную активность бензалконийхлорида (I) для *Escherichia coli* 198. Падение гермицидной активности I не связано с ЖВ, которая влияет на подопытные бактерии, что доказано экспозицией бактерий сначала в жесткой воде, а затем в р-ре I. Бактерии, выращенные при высоких конц-иях катиона, не изменяют чувствительности к I. Культура *E. coli* 198, выращенная на агаре с Bacto peptone, Proteose peptone, Proteose peptone № 2, Neopeptone, Tryptone или Thiotone вместо Peptonum siccum не дает «эффекта жесткой воды» при испытаниях с I. Casitone, Polypeptone и Phytone, так же как Peptonum siccum, вызывают чувствительность бактерий к ЖВ. К. Ш.-Ш.

26221. Методы борьбы с грибками. II. Морис (Methods for the control of fungi (2). Maurice P.), Chem. Prod., 1955, **18**, № 6, 213—215 (англ.)

Описаны три метода консервирования древесины: 1) обработкой креозотом под давлением; 2) действием водорастворимых солей: арсенатами Na или Cu, NaF, $ZnCl_3$ или $HgCl_2$ и бурой; 3) р-рами в органич. р-рителях хлорнафталина, нафтената Cu или Zn, 2,4-динитрохлорбензола, хлорированных фенилфенолов, три- тетра- или пентахлорфенолов. Для предохранения текстиля от действия только грибков достаточны добавки пентахлорфенолята Na, салициланилида и диоксидихлордифенилметана. От одновременного действия грибков и влаги рекомендуются 1%-ные добавки нафтената, олеата, пентахлорфенолята, 8-оксихинолята, хромата или диэтилдитиокарбамата Cu с добавками водоотталкивающих в-в, или обработка пентахлорфенолятом или олеатом Na с последующей обработкой ацетатом Al или Cu. Защита клея, красок и бумажной пульпы проводится преимущественно различными фенолами, органич. соединениями Hg или четвертичными аммониевыми основаниями. Для защиты пищи применяются: сернистый газ — для колбасы, сухих фруктов, джема и безалкогольных напитков, бензойная к-та — в соках, безалкогольных напитках и подслащенных минер. водах. Для предохранения цитрусовых от гниения применяется оберточная бумага, пропитанная дифенилом, оксидифенилами, бурой и тиомочевиной. Эффективными фунгицидами для различных продуктов при разной величине pH служат эфиры *n*-оксибензойной к-ты и ее Na-соли. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 13477. С. И.

26222. Новый многообещающий гербицид 3-*n*-хлорфенил-1,1-диметилмочевина. Михилс, Дюстен (Le C. M. U. un nouvel herbicide plein de promesse. Michiels A., Dustin A.), Parasitica, 1955, **11**, № 2, 29—57 (франц.)

3-*n*-хлорфенил-1,1-диметилмочевина (I) имеет т. пл. 170°, растворимость в воде 0,023% при 25°, плохо растворима в органич. р-рителях. В продажу I поступает в виде 80%-ного смачивающегося порошка. I не раздражает кожу; LD_{50} для крыс 2500 *мг/кг* живого веса (для 2,4-Д 500 *мг*); не корродирует металлы, не воспламеняется и не взрывает. I является гербицидом сплошного действия, но может применяться и как селективный. Как гербицид действует медленно, но очень энергично, даже в малых дозах. Медленность и продолжительность его действия связана с плохой растворимостью в воде, его физ.-хим. свойствами, благодаря которым он удерживается почвой, устойчивостью его молекулы против биологич. и хим. воздействий. I проникает в растения через корни и через листья. К. Б.

26223. Опыты применения гербицидов на свекловичных полях. Драховская-Шиманова (Pokusy s použitím herbicidu v cukrovce. Drachovská-Šimanová M.), Listy cukrovarn., 1955, **71**, № 9, 206—208 (чеш.)

Опыты с гербицидами типа 2,4-Д, метоксон и др. показали их полную непригодность для борьбы с сорняками на свекловичных полях вследствие высокой токсичности для культуры свеклы. Непригодны также бура, насыщ. р-р NaCl, динитро-*о*-крезол (ДНК). Наилучшие результаты получены при обработке участка ДНК задолго до посева, а также при применении $Ca(NO_3)_2$, играющего роль не только гербицида, но

и инсектицида и удобрения. Вопрос о применении различных в-в, приводимых в зарубежной литературе, требует тщательного исследования, так как данные о них разноречивы и ни одно из них не обладает высокой селективностью. Очень важна также экономич. сторона. З. Б.

26224. Борьба с древесной и кустарниковой порослью при помощи гербицидов. Эглите (Koku un krūmu atvašu apkarošana ar herbicidiem. Eglite A.), Padomju Latvijas kolchoznieks, 1954, 6, № 4, 12 (лат.)
См. РЖХим, 1955, 2427.

26225 К. Справочник по антипаразитным средствам (Европа). Т. 1 (Memorandum antiparasitaire européen. Confédération Internationale des Techniciens Agronomes (Cita), 1 vol. Zürich, Centre International des Antiparasitaires. 205 р. 1953) (франц.)

26226 Д. Исследования с меченным P^{32} паратионом на *Mesocricetus auratus* Waterh. **Егер** (Versuche mit radioaktiven ^{32}P— O, O-Diäthyl-O, p-nitrophenylmonothiophosphat (Parathion) am Goldhamster (*Mesocricetus auratus* Waterh). Jäger Albert. Diss. Naturwiss-math. F., Heidelberg, 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, B, № 5, 359 (нем.)

26227 П. Способ получения родентицидного состава. Литван, Штолль (Process for the production of a rodenticidal composition. Litvan Franz, Stoll Willy) [J. R. Geigy A.-G.]. Пат. США 2648681, 11.08.53
Родентицидную смесь получают сплавлением равномолекулярных кол-в 4-оксикумарина и бензальацетона в отсутствие жидкого разбавителя, нагреванием сплава при т-ре ~120° в течение нескольких часов и растиранием в порошок твердого продукта р-ции после охлаждения. В. У.

26228 П. Инсектицидные составы, содержащие дисульфид диэтилтиофосфорной кислоты. Бартлетт, Рудел, Сайферс (Insecticidal compositions comprising diethyl thiophosphoric acid disulfide. Bartlett Jeffrey H., Rudel Harry W., Cyphers Elmer B.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2705694, 5.04.55
Дисульфид диэтилтиофосфорной к-ты $(C_2H_5O)_2P(:S)S-SP(:S)(C_2H_5O)_2$ (I) получен превращением диэтилдитиофосфорной к-ты (II) в водорастворимую соль, растворением ее и нитрита металла в воде и добавлением минер. к-ты для освобождения HNO_2 и превращения соли II в свободную II; продукт р-ции осаждается из водн. среды в виде масла, 276 *г* абс. этанола смешивают с 333 *г* P_2S_5; р-ция экзотермична: т-ра достигает 70° (термометр в колбе) через 15 мин. Нагревают в течение 20 мин. при 80°, фильтруют. Полученные 400 *г* II нейтрализуют 86 *г* NaOH в 350 *мл* воды при охлаждении (т-ра смеси ⩽40°). Na-соль II растворяют в воде и постепенно при перемешивании добавляют 156 *г* $NaNO_2$. Затем приливают (т-ра смеси ⩽ 40°) 230 *г* конц. H_2SO_4 в 108 *мл* воды. Образующийся I выделяется в виде масла, которое промывают водой, 5%-ным р-ром NaOH и трижды водой. Продукт сушат в токе азота при 105°. I испытывали против рыжего (*Blatella germanica*) и черного (*Periplaneta americana*) тараканов, клопов (*Omelpeltus sociatus*) и комнатной мухи. I применяется в виде водн. эмульсий, суспензий или дустов, содержащих 5% I. Концентрат для эмульсии содержит 83% I и 17% солей нефтяных сульфонатов. Для применения берут 94 ч. воды и 6 ч. концентрата. Наполнителями для дустов служит каолин, фуллерова земля или бентонит. Концентрат для суспензий содержит 25—50% I, 50—75% наполнителя и ~1% смачивателя. Препараты могут смешиваться также с гербицидами, ростовыми в-вами, удобрениями, а также с ДДТ и ГХЦГ. М. Г.

26229 П. Инсектицид. Хансен, Хинцман (Bekämpningsmedel mot skadedjur på växter. Hansen K., Hintzmann K.). Швед. пат. 143201, 1.12.53
Инсектицид состоит из ароматич. эфиров диалкокситиофосфорной к-ты и поверхностноактивных в-в общих ф-л: $C_6H_2(R^1R^2R^3)O(CH_2CH_2O)_n$ H и $C_6H_2(R^1R^2R^3)O(CH_2CH_2O)_mSO_2OX$, где R^1— фенил, аралкил или циклогексил; R_2— тоже или H; R^3— фенил, аралкил или H, причем ароматич. остатки могут быть замещ.; $n = 5—25$, $m = 1—20$; X — атом или группа, образующая водорастворимую соль. Эти поверхностноактивные соединения значительно повышают дисперсность препарата при его распылении. К. Г.

26230 П. O-2,4,5-трихлорфенил-O,O-диалкилтиофосфаты. Дрейк, Мойл (O-2,4,5-trichlorphenyl-O,O-dialkylthiophosphates. Drake Lewis R., Moyle Clarence L.) [Dow Chemical Co.]. Англ. пат. 699064, 28.10.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 48, 11031—11032 (нем.)]
В качестве инсектицидов и фунгицидов, особенно активных против мексиканского бобового жука и паутинного клеща патентуются 0-2,4,5-трихлорфенил-0,0-диалкилтиофосфаты с общей ф-лой 2,4,5-$Cl_3C_6H_2$ — O — — P(:S)(O — R)$_2$ (I) и N-замещ. 0,0-ди-(полигалоидфенил)-амидотиофосфаты с общей ф-лой $(XC_6H_{5n-n}-O)_2P(:S)-N(R', R'')$ (II), где R — CH_3, C_2H_5; X — Br, Cl; *n* — 3—5; R′ — H, алкил, циклоалкил; R″ — алкил, циклоалкил. I получают конденсацией соответствующих дихлортиофосфатов с алкоголятами щел. металлов; II — из полигалоидфенолятов щел. металлов и N-замещ. амидов дихлортиофосфорной к-ты $Cl_2P(:S)-N(R', R'')$ в органич. р-рителе при 30—100°. Из 0-(2,4,5-трихлорфенил)-дихлортиофосфата, d^{25} 1,65, n_D^{25} 1,6054, и метилата Na в метиловом спирте при 40° получают 0-2,4,5-трихлорфенил-0,0-диметилтиофосфат, т. кип. 152—154°, d^{28} 1,32, n_D^{35} 1,5388. Из 4-хлорфенола, KOH в метиловом спирте и N-метилдихлортиофосфамида при 50° получают следующие амидотиофосфаты: 0,0-ди-(4-хлорфенил)-N-метил., d^{26} 1,26, n_D^{35} 1,5356; 0,0-ди-(4-хлорфенил)-N-этил, d^{28} 1,15, n_D^{35} 1,5290. 0,0-ди-(4-хлорфенил)-N-изопропил d^{19} 1,13, n_D^{35} 1,5250; 0,0-ди-(4-хлорфенил)-N, N-диметил d^{24} 1,16, n_D^{35} 1,5533; 0,0-ди-(4-хлорфенил)-N,N-диэтил, d^{28} 1,16, n_D^{35} 1,5458; 0,0-ди(4-хлорфенил)-N,N-ди-*втор*-бутил; 0,0-ди-(4-хлорфенил)-N-додецил; 0,0-ди-(4-хлорфенил)-N-*н*-бутил-N-*н*-гексил; 0,0-ди-(4-хлорфенил)-N-*н*-октил; 0,0-ди-(2,4,5-трихлорфенил)-N,N-диметил, d^{31} 1,35, n_D^{35} 1,5737; 0,0-ди-(4-бром-2,6-дихлорфенил)-N-изопропил, d^{30} 1,23, n_D^{35} 1,5103; 0,0-ди-(2,3,4,6-тетрахлорфенил)-N-этил, d^{30} 1,22, n_D^{35} 1,5608; 0,0-ди-(пентахлорфенил)-N-этил, d^{30} 1,36, n_D^{35} 1,5536; 0,0-ди-(2,4,6-трихлорфенил)-N-*н*-амил, d^{31} 1,07, n_D^{36} 1,4956; 0,0-ди-(2,4,5-трихлорфенил)-N-циклогексил, т. пл. 66—72°; 0,0-ди-(пентахлорфенил)-N-*н*-октил; 0,0-ди-(2,4,6-трибромфенил)-N-(4-фенилциклогексил); 0,0-ди-(2,3,4,6-тетрахлорфенил)-N,N-ди-*втор*-бутил; 0,0-ди-(2,4,6-трихлорфенил)-N,N-дициклогексил; 0,0-ди-(пентахлорфенил)-N-(2,4-диметилциклогексил); 0,0-ди-(2,4,6-трихлорфенил)-N-*н*-додецил; 0,0-ди-(2,3,4,6-тетрахлорфенил)-N-(4-метилциклогексил); 0,0-ди-(2,4,5-трибромфенил)-N-метил-N-циклогексил. Из 2,4,5-трихлорфенола и $PSCl_3$ получают 0-(2,4,5-трихлорфенил)-дихлортиофосфат (III),

т. кип. 110°/1 *мм*, d^{20} 1,6653, n_D^{20} 1,6084. Из III и 4-хлорфенола-0-(2,4,5-трихлорфенил)-0-(4-хлорфенил)-амидотиофосфат, d^{22} 1,685, n_D^{35} 1,5985 получают 0-(2,4,5-трихлорфенил)-0-(4-бромфенил)-амидотиофосфат, d^{22} 1,715, n_D^{35} 1,6062. Ю. Б.

26231 П. Пестицид, содержащий нитрат аммония. Тейлор, Хатчисон, Холм (Pesticide containing ammonium nitrate. Taylor James, Hutchinson Alexander C., Holm John Macfie). [Imperial Chemical Industries Ltd], Канад. пат. 498283, 8.12.53

Состав для фумигации содержит испаряющееся при нагревании пестицидное соединение (напр., ДДТ или ГХЦГ), нитрат аммония и один из следующих твердых сенсибилизаторов термич. разложения нитрата аммония: гипофосфит щел., щел.-зем. металла или аммония, оксалат Fe, Sn, муравьинокислое закисное, уксуснокислое (основное) окисное, лимоннокислое окисное Fe, хлорат K, нитрит K, тиосульфат аммония, безв. тиосульфат Na, перманганат K, двуокись Mn, хлористая Cu, хромит Cu или Ni. Эти в-ва (напр., $KMnO_4$ или соединения Cu) берутся в кол-ве, достаточном для поддержания самообразования газа из нитрата аммония. Г. Я.

26232 П. Продукты галоидирования 1,1-дифенил-2,2-диметилпропана. Роджерс, Браун (Halogenation products of 1,1-diphenyl-2,2-dimethylpropane. Rogers Edward F., Brown Horace D.) [Merck and Co., Inc.]. Пат. США 2641617, 9.06.53

Инсектицидный состав содержит продукт хлорирования (I) или бромирования (II) 1,1-дифенил-2,2-диметилпропана в условиях, способствующих замещению в фенильных ядрах. I имеет т. кип. между 160 и и 187° 1 *мм* и содержит Cl $\leqslant$ 32,3 вес.%, а II— т. кип. между 150 и 187° 1 *мм* и Br $\leqslant$ 40,8 вес.%. Я. К.

26233 П. Состав для опрыскивания садов. Стюарт (Horticultural spray composition. Stewart William D.) [The B. F. Goodrich Co.]. Канад. пат. 500714, 16.03.54

Состав для опрыскивания садов содержит 1—6 *л* фракции нефтяного масла (НМ) и 0,2—2 *кг* полимерного органич. полисульфида, напр., полиметиленполисульфида или полиэтиленполисульфида, содержащего 3—5 S-атомов на молекулу и диспергированного в водн. р-ре лигнинсульфоната, причем величина частиц не превышает 10 μ. НМ содержит главным образом насыщ. C_{14}—C_{18}-углеводороды, обладает вязкостью по Сейболту 85 сек. и имеет >90% несульфируемого остатка. К. Б.

26234 П. Способ ускорения выделения минерального масла из эмульсии, нанесенной опрыскиванием на растения. Максуэлл (Sätt att öka avsättningen av mineralolja på växtlighet ur en påsprutad emulsion samt medel för utförande av sättet. Maxwell K. E.) [N. V. de Betaafsche Petroleum Maatschappij]. Швед. пат. 140840, 16.06.53

Способ состоит в том, что к эмульсии минер. масла в воде добавляют катионактивный эмульгатор в кол-ве, достаточном для уменьшения величины отрицательных зарядов капель или для появления на последних слабоположительных зарядов, вследствие чего эмульсия разрушается при соприкосновении с отрицательно заряженной поверхностью листьев растений. Если применять в качестве эмульгатора амид ф-лы $C_{15-17}H_{31-35}CO — NHCH_2NHCH_2CH_2OH$ (I), то наибольшее кол-во масла (∼330 *мг/см²*) выделяется при конц-ии I ∼1,2 *г/л*. К. Г.

26235 П. Фунгицидные составы, содержащие этилен-*бис*-дитиокарбамат марганца и метод их применения. Голдинг, Ричардс (Manganous ethylene *bis*-dithiocarbamate fungicide composition and method of applying. Golding David R. V., Richards Bert Lorin, Jr) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2710822, 14.06.55

Предложены фунгицидные препараты, состоящие из Mn-соли этилен-*бис*-дитиокарбаминовой к-ты (I) в кол-ве 95—99,75% и растворимой в воде метилцеллюлозы (II) в кол-ве 0,25—5%. Добавка II уменьшает фитоцидные свойства I и увеличивает остаточное действие препаратов. Составы приготовляют или смешением сухих I и II, или внесением I в р-р II, или добавкой II к суспензии I; могут быть также добавлены разбавители и наполнители. Препараты можно применять в виде дустов или суспензий в борьбе с грибковыми заболеваниями растений, для профилактики или лечения. Пример 1-й. При 3-кратном опрыскивании 5-недельных растений томатов 0,6%-ной водн. суспензией препарата, содержащего 95,5% I и 0,5% II, растения не были повреждены, в то время как опрыскивание в аналогичных условиях технич. I значительно повредило растения. Пример 2-й. Растения, опрыснутые 0,04%-ной суспензией препарата, содержащего 98% технич. I и 2% II, после нескольких дождей сохранили устойчивость против заражения спорами *Uromyces appendiculatus* С. И.

26236 П. Протравитель. Шарп (Preparat för behandling eller betning av säd. Sharp F. L.) [Imperial Chemical Industries, Ltd]. Швед. пат. 140141, 28.04.53

Препарат для протравливания семян состоит из смеси 60% (на сухой вес) гелеобразующей глины, тщательно перемешанной с 10—30% водорастворимого органич. диспергатора и 0,3—5,0% в-ва, содержащего органич. соединение Hg и (или) соответствующего кол-ва других в-в для протравливания семян; препарат получают в виде сухого порошка или в виде водн. вязкой суспензии. К. Г.

26237 П. Способ получения фунгицида 1,2,3,4-тетрагидрофлуоренона. Бейерман, Вер (Sätt att framställe 1,2,3,4-tetrahydrofluorenon for användning som fungicid. Beyerman H. C., Veer W. L. C.) [N. V. Organon]. Швед. пат. 143792, 26.01.54

Способ получения фунгицида 1,2,3,4-тетрагидрофлуоренона (I) состоит в том, что производное 2-фенил-3,4,5,6-тетрагидробензойной к-ты ф-лы *o*-$XC(:O)$-$C_6H_8C_6H_5$, где **X** — галоген или OR, в котором R — низший алкил, превращают в I действием конденсирующего реагента, вызывающего замыкание кольца. К. Г.

26238 П. Бактерицидные вещества и способ их получения (Substances bactéricides et leur procédé de fabrication) [Imperial Chemical Jndustries Ltd]. Англ. пат. 1056026, 3.03.54 [Teintex, 1954, 19, № 11, 865, 867 (франц.)]

Патентуются в-ва, имеющие ф-лу: ANHC(=NH)-NHC(=NH)—$(CH_2)_n$— NHC(= NH) NHC(= NH) NHA, где A — радикал дифенила, содержащий в качестве заместителей алкил-, алкокси-, нитро — группу или галоиды, причем оба A в ф-ле могут быть идентичными или разными; *n* 3—9. Полиметиновая цепь, кроме того, может быть прервана атомами O или ароматич. ядрами. Эти в-ва, обладающие бактерицидным фунгицидным действием и активностью против моли, могут быть использованы в текстильной пром-сти. Л. М.

26239 П. Способ изготовления бактерицидных четвертичных аммониевых соединений. Керн, Шейрер (Verfahren zur Herstellung von bakteriziden quaternären Ammoniumverbindungen. Kern Rudolf, Scheurer Hans) [Rhein-Chemie G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 932371, 29.08.55

Взаимодействие тетрагидронафтилхлорметана (I) с третичными аминами, содержащими углеводородную цепь по крайней мере с 12 атомами C, ведет к образованию четвертичного аммониевого соединения с сильным дезинфекционным действием. Хлористый додецилдиметилтетрагидронафтилметиламмоний (II) готовят нагреванием при 95° 220 ч. додецилдиметиламина и 180 ч. I в 200 ч. 96%-ного спирта в течение 6 час. в автоклаве. После отгонки спирта получается воскообразное в-во. Р-цию можно проводить и без р-рителя. Полученное инвертное мыло полностью растворяется в воде и образует сильно пенящийся р-р. Для очистки продукт кипятят с петр. эфиром, фильтруют и осадок освобождают от р-рителя. Т-ра каплеобразования 60—62°. II как бактерицид в 3—5 раз более активен, чем хлористый додецилдиметилбензиламмоний. К. Б.

26240 П. Гербицидные составы. Патрик (Herbicidal compositions. Patrick Tracy M., Jr) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2713535, 19.07.55

Гербицидный состав содержит эмульсию типа масло в воде токсичных для растений кол-в гексахлорбутадиена. К. Б.

26241 П. Гербицидные составы. Уитман (Herbicidal compositions. Witman Eugene D.) [Columbia-Southern Chemical Corp.] Пат. США 2695225, 23.11.54

Гербицидный состав содержит изопропиловый эфир N-3-хлорфенилкарбаминовой к-ты в фитотоксичной конц-ии. К. Б.

26242 П. Регуляторы роста растений. Стюарт (Plant growth regulants. Stewart William D.) [The B. F. Goodrich Co.]. Канад. пат. 491348, 17.03.53

Предложен метод изменения ростовых характеристик растений с помощью смачивания по крайней мере части растения водн. составом, содержащим 0,025 вес.% диспергатора или смачивателя и 0,001—5% в-ва ф-лы $A - S - CH_2CH_2COOH$ (I), где A — N-содержащий гетероциклич. радикал, причем боковая цепь связана с кольцевым C-атомом, который, в свою очередь непосредственно связан с кольцевым N-атомом и атомом S или O. Другие атомы цикла являются C-атомами, связанными с H (напр., β-тиазолилтиопропионовая к-та или, для стимуляции корнеобразования черенков растений, 0,001—1 вес.% β-(4-этил-2-тиазолил)-тиопропионовой к-ты). Могут применяться также производные I, которые гидролизом можно превратить в к-ту. К. Б.

См. также: Родентициды 25095. Инсектициды: синтез 25595, 25751; анализ 26628, 26029, 26050; произ-во 26726; фумигация 27620; действие на растения 8815Бх; токсикология 28048. Бактерициды и фунгициды: анализ 26051, 27619; 8702Бх; св-ва 26730; произ-во 26783, 26784; краски 27316; консервирование древесины 27393; вина 27591, 27592; УФ-лучами 27587; выделение из растений 27631; 8856Бх; дезинфекция кожи 27703. Регуляторы роста: действие 27523; 8859Бх, 8860Бх; торможение прорастания картофеля 27693; превращение 8564Бх, 8565Бх, 8859Б; новые в-ва 8868Бх

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДСТВА. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ. ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА

26243. Электрохимическая промышленность Австрии. Байер (Die elektrochemische Industrie in Österreich. Bayer F.), Österr. Chem.-Ztg, 1954, 55, № 19/20, 270—277, diskus. 285—288 (нем.)

Обзор. Библ. 9 назв. Т. Ш.

26244. Новые открытия в области аккумуляторов. Билек (Nové objevy v oboru galvanických článků primárních. Bílek Jan), Dooravní techn., 1955, **3**, № 6, 159—161 (чеш.)

Обзор. Типы аккумуляторов. Библ. 8 назв. З. Б.

26245. О внутренних утечках тока в электролитических установках. Коган В. Б., Овсепян Р. Р., Хим. пром-сть, 1954, № 8, 463—469

Дается метод расчета внутренних утечек тока при серийном соединении электролизеров по различным схемам. Для случая последовательного включения электролизеров по току и параллельного питания электролитом выведено ур-ние, определяющее среднюю силу тока утечки на ячейку: $(i_y)_{ср} = U / R\,[1 + 2(1 - \operatorname{ch} wN) / wN \operatorname{sh} wN]$, где U — напряжение на ячейке, N — число ячеек в серии, R — сопротивление электролита в коллекторе между ячейками, r — сопротивление электролита в трубке, соединяющей коллектор с ячейкой, $w = \sqrt{R / r}$. Для уменьшения утечки рекомендуется применять в этом случае коллекторы из неэлектропроводных материалов и увеличивать их длину или уменьшать диаметр в пределах, допустимых гидравлич. режимом работы серии. При последовательном движении электролита через ячейки средняя сила тока утечки $(i_y)_{ср} = (1 - 1 / N)\, U / r$. При параллельном включении ячеек по току внутренние утечки по электролиту отсутствуют. О. К.

26246. Предварительная химическая и электрохимическая обработка. Брешани (Trattamento chimico ed elettrochimico preventivo. Bresciani Lino), Elettrificazione, 1953, 4, № 7, Supplemento-Elettrochimica, 1953, 1, № 7, 1—6 (итал.)

Описаны способы обезжиривания и электрополировки деталей из Al перед анодированием. Ю. М.

26247. Отделка Al. Ванден Берг (Aluminum finishes. Vanden Berg R. V.), Soc. Automob. Engrs, 1953, 61, № 7, 55 (англ.)

26248. Определение толщины анодных слоев гравиметрическим методом. Прати (Densità dell' ossido e spessore degli strati anodici determinato gravimetricamente. Prati A.), Alliuminio, 1953, 22, № 2, 148—151 (итал.)

26249. Успехи гальваностегии в Советском Союзе. Жак (Procesy galwaniczne na tle osiągnięć radzieckich. Żak Tadeusz), Chemik, 1955, 8, № 10, 268—270 (польск.)

Обзор работ советских ученых по нанесению покрытий из Cu, Cd, Zn, Ni, Cr. М. М.

26250. Применение гальванических покрытий благородными металлами. Кросс, Слон (Electroplated applications for precious metals. Cross Isidore, Sloane Perry J.), Electr. Manufact., 1955, 55, № 1, 96—99 (англ.)

Описаны применения электролитич. покрытий благородными металлами для придания проводникам, работающим в спец. условиях, коррозионно- и износостойкости и равномерной электропроводности, что особенно важно для приборов высокой частоты и работающих при малых силах тока. Приведены свойства и области применения гальванич. покрытий (Ag, Au, Pt, Pd и Rh). Рекомендовано Rh-покрытие в 0,01—0,02 *мм* в случаях, когда сопротивление износу должно сочетаться с постоянными свойствами поверхности, а также применение Au, Pd, Rh в относительно тонких слоях поверх более толстых покрытий Ag, когда требуется сохранить высокую проводимость слоя Ag. Покрытия Pt применяются при высокой т-ре и в особо агрессивных средах. Я. Л.

26251. Электроосаждение родия в промышленных условиях. Пиннер (Modern industrial rhodium

plating. Pinner R.), Electroplat. and Metal Spraying, 1953, 6, № 8, 276—281 (англ.)

26252. **Железистосинеродистый электролит для серебрения.** Семерюк В. И., Ж. прикл. химии, 1955, 28, № 11, 1240—1242

Исследовалось влияние компонентов железистосинеродистого электролита на растворимость Ag-анода и качество покрытий. Частичная замена Na_2CO_3 на K_2CO_3 облегчает растворение анода. Этому способствует увеличение содержания $K_4Fe(CN)_6$ и т-ры электролита и движение анода на качающейся штанге. Предлагается электролит состава (в *г/л*): AgCl 40, $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ 200, K_2CO_3 20; т-ра 60—80°; D_k= = 1—1,5 *а/дм²*; D_a= 1—1,5 *а/дм²* при неподвижном аноде; при подвижном — 1—5 *а/дм²*. Катодный и анодный выходы по току = 100%. Осадки получаются равномерные, плотные, мелкокристаллич. толщиной до 30μ. Сцепление с основой хорошее. Я. Л.

26253. **Меднение изделий из стекла, фарфора, искусственной смолы и т. п.** Яначек (Die Herstellung galvanischer Kupferüberzüge auf Glas, Porzellan, Kunstharz und dlg. Janacek Fr.), Metallwaren-Ind. und Galvanotechn., 1955, 46, № 10, 485—487 (нем.)

Описаны способы нанесения проводящих слоев из графита и серебра для последующего меднения. Приведена рецептура р-ров для хим. серебрения. С. К.

26254. **Образование карбонатов в цианистых ваннах.** Лотцениус (Die Karbonatbildung in cyanidischen Bädern. Lotzenius), Metallwaren-Ind. und Galvanotechn., 1955, 46, № 10, 479—480, 488 (нем.)

Рассматривается влияние карбонатов на работу цианистых ванн, механизм образования в электролитах и методы удаления их из р-ров. З. С.

26255. **Скоростное электроосаждение меди, цинка и латуни из цианистых электролитов при периодическом изменении направления тока.** Бороздина М. С., Лукашова Л. С., Обмен техн. опытом Всес. проектно-технол. ин-та, 1955, вып. 3, 7—11

Приводятся составы электролитов и режимы работы для цинкования, меднения, латунирования с риверсией тока. Риверсия тока производится таким образом, что анодная поляризация длится 1 сек., катодная 10 сек. В. Г.

26256. **Скоростное цинкование.**— Обмен техн. опытом Всес. проектно-технол. ин-та, 1955, вып. 3, 24—26

Введением в цианистый цинковый электролит добавок коллоида и Na_2SO_3 достигается 3-кратное ускорение процесса. Состав электролита (в *г/л*): $Zn(CN)_2$ 60, NaCN или KCN 50, NaOH 60—80, технич. желатина 3, Na_2SO_3 3. Т-ра комнатная D_k= 3—5 *а/дм²*, выход по току 75—80%, скорость осаждения 0,5—1 *м/мин*. Л. Г.

26257. **Электроосаждение цинка и кадмия.** Миллуорд (Zinc and cadmium plating. Millward W. H.), Plating, 1955, 42, № 5, 545—549 (англ.)

Описан современный технологич. процесс электроосаждения Zn- и Cd-покрытий из цианистых электролитов. З. С.

26258. **Подготовка деталей к никелированию.** Кузи (La preparazione dei pezzi per la nickelatura. Cusi E.), Nickel, 1954, № 52, 1—5 (итал.)

26259. **Хромовая кислота в никелевых ваннах. Действие и регенерация.** Бризе (Chromsäure in Nickelbädern. Auswirkung und Regenerierung. Briese H. W.), Metallwaren-Ind. und Galvanotechn., 1955, 46, № 9, 432—434 (нем.)

Исследовано влияние CrO_3 на качество Ni-осадка и выхода по току при электроосаждении Ni из сернокислого электролита. Качество осадка исследовалось в ячейке Хулла. Показано, что уже небольшие кол-ва CrO_3 (0,01 *г/л*) вызывают образование основных солей в области высоких *D* и снижение предельной *D* с 1,8 до 0,8 *а/дм²* для получения блестящих осадков. При 0,02 *г/л* CrO_3 предельная *D* снижается до 0,4 *а/дм²*, причем осадки растрескиваются непосредственно в электролите. При дальнейшем увеличении конц-ии CrO_3 (0,04 *г/л*) при низкой *D* Ni не осаждается, а при высокой — выделяются основные соли Ni. При этом наблюдается обильное газовыделение на катоде и возрастание напряжения на ванне. Добавка 0,01—0,03 *г/л* $Na_2S_2O_5$ в Ni-электролит, содержащий 0,04 *г/л* CrO_3, вызывает образование полосатых осадков и обильное газовыделение на аноде. При увеличении содержания SO_2 до 0,20—0,25 *г/л* в области *D* 0,5—1,4 *а/дм²* получаются блестящие Ni-осадки, на аноде перестает выделяться O_2 и *v* падает. При введении в электролит с добавкой CrO_3 гидразинсульфата $(N_2H_6)SO_4$ в кол-ве 0,06 *г/л* блестящие осадки Ni получаются до 0,5 *а/дм²*, а при большей *D* осадки получаются полосатые, загорелые или выделяются основные соли Ni, причем резко увеличивается *v*. При больших и меньших кол-вах $(N_2H_6)SO_4$ блестящие осадки Ni не получаются ни при каких *D*. Для регенерации электролита, загрязненного CrO_3, рекомендуется введение 0,25 *г/л* SO_2 в виде $Na_2S_2O_5$ при pH 5,4 и выдерживание электролита в течение 5 час., после чего можно получать блестящие Ni-осадки при 1 *а/дм²* без перемешивания и при 1,5 *а/дм²* при перемешивании. З. С.

26260. **Никелирование переменным током.** Беляев П. П., Короленко Н. К., Филимонова Г. В. В кн.: Металлические покрытия в химическом машиностроении. (Всес. н.-и. и конструктор. ин-т хим. машиностр. сб. ст. 15), М., 1954, 150—167

Установлена возможность никелирования переменным 50-периодным током. В анодный полупериод через поры покрытия происходит растравливание стали. Покрытия обладают низкими защитными свойствами. Осаждение Ni на Cu быстро приостанавливается. При наличии стального электрода, контактированного с Cu, никелирование протекает непрерывно. Максим. выход по переменному току не превышает 12,5% по сравнению с никелированием постоянным током. В присутствии экранов выход по переменному току не превышает 0,8%. Скорость осаждения Ni при применении переменного тока в 30 раз меньше, а расход электроэнергии в 100 раз больше, чем в случае постоянного тока. Вследствие низких выходов по току, плохого качества покрытий, необходимости применения стальных экранов при покрытии Cu, отсутствия экономии в расходовании Cu на шины никелирование переменным током, по мнению авторов, не может быть рекомендовано. Е. З.

26261. **Электролиты для блестящего никелирования.** Сач (Bright nickel plating solutions. Such T. E.), Electroplat. and Metal Finish., 1955, 8, № 9, 308—315 (англ.)

Рассматриваются различные типы электролитов для блестящего и полублестящего никелирования, их преимущества и недостатки, в частности в отношении блеска, сглаживания, пластичности и напряженности осадков Ni. Описаны результаты наблюдения за изменением пластичности и внутренних напряжений Ni-осадков в процессе продолжительной работы производственного электролита блестящего никелирования как метода контроля его. З. С.

26262. **Отслаивание осадков никеля.** Ричардс (Notes on the peeling of nickel deposits. Richards Edmund T.), Meta Finishing, 1953, 51, № 5, 60—65 (англ.)

Рассматриваются загрязнения в электролите, являющиеся причинами отслаивания осадков. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1954, 18727. М. М.

26263. **Электроосаждение хрома из растворов сульфата трехвалентного хрома. XIX. Электролизер для нанесения декоративных покрытий.** Ёсида; **XX. Экспериментальное исследование анодов из сплавов свинца.** Есида, Хара, Араи; **XXI. Влияние кобальта на окисление хрома на аноде; XXII. Определение оптимального материала анода.** Ёсида; **XXIII. Плотность и поверхностное натяжение стандартной ванны и скорость разложения мочевины.** Ёсида, Кавараda, Хара; **XXIV. Потенциал, растворимость и отражательная способность электролитических осадков.** Ёсида; **XXV. Экспериментальное исследование растворов, содержащих некоторое количество хлоридов.** Ёсида, Кавараda, Хара; **XXVI. Некоторые соображения о регулировании pH электролита** Есида; **XXVII. Вторичное испытание декоративного электроосаждения в укрупненном масштабе.** Ёсида; **XXVIII. Рентгенографическое исследование электролитических осадков хрома.** Ёсида, Мацумото; **XXIX. Исследование кривых катодной поляризации.** Есида; **XXX. Микроскопическое наблюдение и испытание пористости электролитических осадков.** Есида, Оцука; **XXXI. Энергия активации процесса разряда ионов металла.** Ёсида（三價の硫酸鹽によるクロム電着の研究. 第19報. 裝飾用めつきの第1回工業化試驗. 吉田忠. 第20報. 陽極用鉛合金の探究. 吉田忠, 原熊三郎. 新井照男. 第21報）Cr^{3+}の陽極酸化に及ぼすCoの影響. 第22報. 好適陽極材質の決定. 吉田忠. 第23報. 標準電着浴の密度, 表面張力並に尿素分解速度. 吉田忠. 瓦田陽一 原熊三郎. 第24報. 電着膜の電位, 溶解性及び光度. 吉田忠. 第25報. 鹽素含有浴の檢討. 吉田忠, 瓦田陽一, 原熊三郎. 第26報. 電着浴のpH値調節に關する知見. 第27報. 裝飾めつきの第2回大[illegible]電の試驗. 吉田忠. 第28報. X線および電子廻折による電着金屬の觀察. 吉田忠. 松本俊雄. 第29報. 陰極電流密度-電位曲線觀察. 吉田忠. 第30報. 電着面の顯微鏡的觀察ならびにジチゾン法による有孔度試驗 吉田忠, 大塚孔昭. 第31報. 金屬イオン放電の活性化熱. 吉田忠）, 工業化學雜誌）, Когё кагаку. дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1953, 56, № 10, 735—737, № 11, 826—828, № 12, 912—914, 915—917, 57, № 1, 11—13, 13—15, № 2, 94—95, 95—97, 97—98, № 5, 360—362, № 10, 698—701, № 11, 791—794, № 12, 884—887 (япон.)

XIX. Было установлено, что использование магнетитовых анодов при электролизе в промышленных масштабах невыгодно, так как приводит к увеличению напряжения на ванне. Корректирование электролита производится путем добавки CrO_3 в ванну.

XX. С целью подбора наилучшего материала анода при электроосаждении Cr из р-ров $Cr_2(SO_4)_3$ исследованы сплавы Pb с Ag, Sn, Sb и магнетита. Показано, что добавка Ag к Pt даже в небольшом кол-ве (1%) сильно снижает потенциал анода и эффективно замедляет скорость образования PbO_2 при электролизе, а следовательно, и скорость окислени Cr^{3+}. Добавка Ag к Pb в большем кол-ве вызывает сильную коррозию анода. Потенциал магнетитового анода не очень низкий, но окисление Cr^{3+} почти отсутствует (это связано, по мнению автора, с восстановлением Cr^{6+} образующимся на катоде Cr^{2+}). По мере электролиза окисление анода возрастает. Аноды из сплавов Pb-Ag-Sn с небольшим содержанием Ag и Sn характеризуются большим окислением, а при увеличении содержания Ag и Sn— сильно корродируют. Добавка Sb к Pb-Ag менее эффективна в отношении снижения окисления Cr^{3+}, чем Sn. Sb в кол-ве 2—3% способствует улучшению физ. свойств анода из сплава.

XXI. Исследовано влияние добавки Co в р-р и к анодам из Pb-сплавов на окислительные свойства и коррозионную устойчивость анодов. Показано, что добавка к электролиту небольшого кол-ва Co^{2+} несколько уменьшает окисление Cr и улучшает поверхность электроосажденного Cr. При введении в сплав Pb-Ag-Sn небольшого кол-ва Co уменьшается потенциал анода и увеличивается выход по току кислорода. Рекомендуется использование анода из Pb-сплава, содержащего 4% Ag, 8% Sn и 0,5—2,5% Co, который обладает довольно высокой коррозионной стойкостью и сравнительно небольшим окислением.

XXII. Изучена работа анода из Pb-сплава, содержащего 4% Ag, 8%, Sn и 2,5% Co, при хромировании из р-ров Cr^{3+} в промышленном масштабе. Показано, что окисление Cr^{3+} на аноде пропорционально площади его, причем увеличение площади анода возможно до соотношения к площади катода 4 : 1. Дальнейшее увеличение площади анода препятствует накоплению в р-ре некоторого кол-ва Cr^{6+}, хотя при этом уменьшается напряжение на ванне. Применение анода из указанного выше сплава почти не влияет на выход по току Cr. Рекомендуется периодич. (1 раз в неделю) очистка анодов от бурого налета и фильтрация р-ра. Высказывается мнение, что изученный Pb-сплав является наиболее подходящим материалом для применения его в качестве анода при электроосаждении Cr.

XXIII. С целью контроля над р-ром для электроосаждения Cr измерены плотность и поверхностное натяжение стандартного р-ра: $Cr_2(SO_4)_3$ 0,5 *M*, $(NH_4)_2SO_4$— насыщ. (3,2—3,3 *M/л*) и $(NH_2)_2CO$ 4*M/л*, pH 2,3. При 40° плотность р-ра составляет 1,386 и поверхностное натяжение 79,5 *дн/см²*. Для определения расхода мочевины при хромировании из р-ров Cr^{3+} исследовано разложение ее в электролите без тока и в процессе электролиза. Показано, что в состоянии покоя при 40 и 50° в течение 240 час. распад мочевины составляет соответственно 6,9 и 11,12%, а при непрерывном электролизе в течение 240 час. при плотности тока 1 *а/л* 22,9 и 21,5% (приблизительно). Согласно механизму разложения мочевины, больший распад ее во время электролиза объясняется окислением на аноде. Пополнение р-ра мочевиной нетрудно и не вызывает больших экономич. затрат.

XXIV. Исследован потенциал в 1%-ном р-ре NaCl, растворимость в 1 н. р-ре HCl (при 40°) и отражательная способность Cr-осадков, полученных из ванн сульфата 3-валентного хрома (Cr — I). Для сравнения приводятся аналогичные результаты для осадков из р-ра CrO_3 (Cr — II). Показано, что Cr— I имеет положительный потенциал, а Cr — II — отрицательный, причем различие между ними составляет 0,2—0,3 *в*. При увеличении времени нахождения Cr-осадка в р-ре NaCl потенциал его становится все более положительным. Автор отмечает, что растворимость Cr — I в р-ре HCl выше, чем Cr — II, несмотря на более положительный потенциал. Отражательная способность поверхности Cr —I составляет 30—40%, а Cr — II 60%.

XXV. С целью повышения электропроводности р-ров для электроосаждения Cr на основе $Cr_2(SO_4)_3$ исследована возможность замены части сульфа-ионов на хлорионы. Состав и способ приготовления электролита описан в предыдущих докладах. Показано, что при замене 25—58% ионов SO_4 стандартного р-ра на эквивалентное кол-во ионов Cl′ получаются хорошие Cr-осадки и процесс электроосаждения Cr происходит без помех в случае применения графитовых или магнетитовых анодов. Но на Pb-анодах вследствие их интенсивной коррозии возникает пленка, вызывающая возрастание напряжения на ванне и ухудшение качества катодного осадка. Выделения Cl_2 на аноде не происходит.

XXVI. Изучено состояние комплексных ионов в электролите при изменении pH р-ра $Cr_2(SO_4)_3$, а также способы регулирования pH при электроосаждении Cr из стандартного р-ра (на основе $Cr_2(SO_4)_3$). Вследствие того, что при недостаточном кол-ве свободной к-ты в электролите изменяется состояние комплексных ионов Cr структура Cr— OH — Cr — OH изменяется на Cr — O — Cr — O, процесс электроосаждения Cr осложняется. Поскольку в процессе электролиза происходит подщелачивание электролита, последний рекомендуется периодически подкислять H_2SO_4; причем после этого необходимо выдержать электролит при нагревании достаточное время для установления равновесия комплексных ионов (в противном случае Cr-осадки имеют черные точки или полосы). При малом значении pH электролита добавляется $(NH_4)_2CO_3$. Применение NH_4OH для этой цели дает неблагоприятные результаты.

XXVII. Проведены испытания процесса декоративного хромирования из р-ров сульфата Cr^{3+} в полузаводском масштабе с использованием в качестве анода Pb-сплава. Показано, что напряжение на ванне не превышает 9—12 *в* и отсутствует тенденция к накоплению в ванне Cr^{6+}, независимо от соотношения площадей анода и катода. Пополнение электролита Cr производится добавлением рассчетного кол-ва CrO_3 и слабого р-ра H_2O_2 при перемешивании, причем отмечается простота и дешевизна этого способа. Результаты длительного электролиза показали, что выход по току Cr можно довести до 80%.

XXVIII. Рентгенографическим методом исследована структура электролитич. Cr, полученного из стандартного р-ра (на основе $Cr(SO_4)_3$), а также обычного электролитич. Cr из р-ра CrO_3 и чистого Cr марки Кальбаум. Исследование методом диффракции рентгеновских лучей производилось через 2 месяца после получения образцов, а исследование методом просвечивания — непосредственно после электролиза. Показано, что электролитич. Cr из р-ра Cr^{3+} имеет объемноцентрированную куб. решетку независимо от режима электролиза и значительно большую ширину диффракционных линий по сравнению с обычным Cr. Параметры решетки для всех исследованных образцов Cr были одинаковы. Не обнаружено существенной разницы между размерами кристаллич. зерен осадка Cr из р-ра Cr^{3+} и Cr^{6+}.

XXIX. Исследована катодная поляризация Cr в зависимости от *D* тока при электроосаждении его из р-ров $Cr_2(SO_4)$ и $(NH_4)_2SO_4$, содержащих мочевину и без нее. Поляризация измерялась компенсационным методом и снимались полярограммы. Присутствие мочевины в р-ре делает катодный потенциал менее отрицательным в области низких *D* тока и более отрицательным для высоких *D* тока. Поляризационная кривая для р-ра, содержащего мочевину, дает две точки перегиба, а без мочевины кривая идет без перегибов. При введении в р-р небольшого кол-ва CrO_3 также наблюдается перегиб на поляризационной кривой. Отмечается, что ввиду низких выходов по току Cr и возможности промежуточного восстановления вопрос о точках перегиба требует дальнейшего изучения.

XXX. Микроскопическим методом изучена поверхность Cr-покрытий, полученных из р-ров на основе $Cr_2(SO_4)_3$ (I) и CrO_3 (II). Поверхность Cr-осадков гладкая и имеет мелкокристаллич. структуру. Исследована пористость осадков методом определения кол-ва металла подкладки (Cu), переходящего в р-р NaCl (50 *г/л* при 25°). Показано, что пористость I больше чем II.

XXXI. На основании результатов исследования процесса электроосаждения Cr из р-ров на основе $Cr_2(SO_4)_3$ (поляризационные измерения и определение выходов по току) рассчитана теплота активации процесса разряда ионов Cr^{3+}. Расчет производился по ф-ле Айринга. Найдено, что теплота активации в р-рах $Cr_2(SO_4)_3$ зеленого цвета с различным содержанием мочевины (0÷4 *м/л*) почти не меняется и равна 23—27 *ккал*, в то время как в р-ре CrO_3 она составляет 31—53 *ккал* (Rogers D. G., Burr A. A., J. Electrochem. Soc., 1950, **97**, 92). Высказывается мнение, что мочевина не оказывает каталитич. действия на разряд ионов Cr^{3+} и что образования в р-ре комплексных ионов, содержащих мочевину, не происходит. Сообщение XVIII см. РЖХим, 1955, 46491. З. С.

26264. Применение технического хромирования для режущих инструментов. Жмихорский (Zastosowanie chromowania technicznego do narzędzi skrawających. Żmihorski Edward), Mechanik, 1954, **27**, № 3, 104—108 (польск.)

Рассмотрены причины увеличения прочности режущих инструментов при хромировании и его применение. С. Я.

26265. «Кристаллит» — защитно-декоративное покрытие металлов. Скобелев А., Промысловая кооперация, 1955, № 9, 32—34

«Кристаллит»— защитно-декоративное покрытие металлов — получен путем оплавления слоя Sn на поверхности изделия и покрытии проявившихся узоров нитролаками. Детали обезжиривают и покрывают слоем Sn в ванне состава (в *г/л*): $SnSO_4$ 50, Na_2SO_4 50, H_2SO_4 50—80, фенол 2—8, клей столярный 2—8 при 15—25°; $D_к$ 2—3 *а/дм²*, аноды Sn марки 01. Толщина слоя Sn на черных металлах 3—5 μ. Оплавление производят при 300—400°. Я. Л.

26266. Анодный процесс при латунировании из роданистых комплексных электролитов. Дезидерьева И. П., Тараш И. Л., Уч. зап. Казанск. гос. ун-та, 1953, **112**, № 4, 171—177

26267. Электроосаждение бронзы. Роз (Bronze plating. Rose K.), Mater. and Methods, 1955, **41**, № 1, 100—101 (англ.)

Рассматриваются некоторые свойства покрытий из сплава Cu-Sn (от 50 до 90% Cu), получаемых из пирофосфатных электролитов и их применение. З. С.

26268. Электроосаждение Sn-сплавов. Катбертсон (Electrodeposition of tin alloys. Cuthbertson J. W.), Industr. Finish. (London), 1954, **7**, № 76, 176—183, 191 (англ.)

Описаны ванны для электроосаждения сплавов Sn-Ni и Sn-Zn, их свойства и применение. З. С.

26269. Электроосаждение сплава Pb-Sn-Sb. Патнам, Розер (Lead-tin-antimony plating. Putnam R. T., Roser E. J.), Plating, 1955, **42**, № 9, 1133—1136 (англ.)

Покрытие из сплава состава (в %): Sn 11, Sb 7, Pb — остальное придает поверхности бóльшую стойкость против эрозии и истирания, чем покрытия из сплавов Pb-Zn или Pb-Sn. Сплав осаждается из электролита состава (в *г/л*): $Pb(BF_4)_2$ (как Pb) 100, $Sn(BF_4)_2$ (как Sn) 30, $Sb(BF_4)_2$ (как Sb) 6, $HBF_{4своб}$ 80, H_3BO_3 25, гидрохинон 0,5 пептон 15; т-ра 25°, $D_к$= 4 *а/дм²*, слабое перемешивание, аноды — сплав состава (в %): Sn 12, Pb — остальное. С увеличением конц-ии пептона в р-ре увеличивается содержание Sn в сплаве и уменьшается кол-во Sb. Увеличение конц-ии Pb в р-ре от 50 до 200 *г/л* привело к резкому уменьшению содержания Sn в сплаве и незначительному увеличению содержания Sb в сплаве. Увеличение конц-ии Sb в р-ре приводит к увеличению его содержания в сплаве, содержание Sb остается постоянным. Увеличение конц-ии Sb в р-ре приводит к увеличению содержания

Sb в осадке, кол-во Sn остается постоянным. При увеличении D_k кол-во Sn в сплаве увеличивается, а Sb — уменьшается, при перемешивании и увеличении т-ры — наоборот. Описаны методы контроля и корректировки электролита и технология нанесения покрытия. Я. Л.

26270. **Анализ в гальваностегической промышленности. Лангфорд** (The analyst's function in the electroplating industry. Langford K. E.), Prod. Finishing, 1953, 6, № 11, 48—55 (англ.)

Рассматриваются основные методы хим. анализа р-ров, а также некоторые способы контроля качества электролитич. покрытий. З. С.

26271. **Снятие Sn электролитическим путем. Чагас** (Desestanhamento electrolitico ensaios-piloto. Chagas Roquette Manuel), Tecnica, 1953, **28**, № 231, 411—421 (порт.)

Описан способ снятия Sn с луженой жести путем анодного растворения в NaOH с последующим электролизом полученного р-ра. Процесс идет при $D = 50—100$ *а/м*², напряжении 2,5 *в*, т-ре 55—60°. Ю. М.

26272. **Электролитические покрытия металлами для облегчения пайки мягкими припоями. Нанесение гальванических покрытий на Al и его сплавы. Холс** (Finishes for soft soldering: Electroplating aluminium and its alloys. Halls E. E.), Prod. Finishing, 1953, **6**, № 5, 57—61, 112 (англ.)

Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1954, 20520. М. М.

26273. **Современный цех гальванических покрытий. Саймонс** (Modern electroplating plant. Simons W. H.), Metal Ind., 1955, **86**, № 17, 333—338 (англ.)

Освещены вопросы, связанные с выбором материалов для изготовления аппаратуры гальванич. цехов, описано оборудование для предварительной обработки изделий, полировки, приведены данные по нагреву ванн. Дано описание автоматич. установок для гальванич. покрытий, в том числе для анодирования и для покрытий в барабанах. Я. Л.

26274. **Фактор времени в операциях гальваностегии. Дьюган** (Time studies in electroplating operations. Dugan F. B.), Prod. Finishing, 1954, **7**, № 11, 64—73 (англ.)

Рассматривается вопрос экономии и учета времени, затрачиваемого на различные операции гальванич. процессов, и описывается оптимальное с точки зрения времени размещение оборудования в гальванич. цехе с различными процессами. З. С.

26275. **Получение титана путем электролиза фторидов Стейнберг, Карлтон, Сайберт, Уэйнер** (Preparation of titanium by fluoride electrolysis. Steinberg M. A., Carlton S. S., Sibert M. E., Wainer E.), J. Electrochem. Soc., 1955, **102**, № 6, 332—340 (англ.)

Кратко обсуждаются возможные методы получения металлич. Ti. Методом снятия кривых (*I*, *V*) определено напряжение разложения K_2TiF_6 (**I**) (1,8—2,0 *в* при 800°). Описан способ получения **I** высокой чистоты ($H_2O<0,01\%$, $TiO_2<0,01\%$). Проводился электролиз смеси **I** с NaCl в графитовой ячейке в атмосфере Ar при плотностях тока от 50 до 750 *а/дм*². Оптимальная конц-ия **I** равна 15—17%. При повышении конц-ии **I** до 25% выход по току падает с 45% до 22,4%. Миним. напряжение при электролизе — 2,6 *в*. При повышении напряжения до 10 *в* начинает осаждаться металлич. Na. Наибольший выход по току (52%) получается при $D = 415—545$ *а/дм*², а наиболее подходящей формой катода является усеченный конус. Кривые зависимости выхода по току и по в-ву от т-ры имеют максимум при 740—780°. С понижением т-ры эффективность процесса падает вследствие повышения вязкости расплава. С ростом т-ры часть Ti теряется в виде $TiCl_4$. Катодный осадок содержал 40—60% металла, вкрапленного в солевую матрицу. Основными примесями полученного Ti являются: Fe до 0,15%, Zr — 0,01%, Al — 0,03%, Mo — 0,14%, V — 0,2%. Присутствуют также Si, Mg, Mn, Cu, Ni, Pb, Ca, Cr. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 500. Б. Л.

26276 К. **Основы гальваностегии. Т. I. Лайнер В. И., Кудрявцев Н. Т.** Перев. с русс. (Podstawy galwanostegii. T. I. Lajner V. I., Kudrjavcev N. T. Tlum z rosyjsk. Warszawa, Panstw. Wydawn. Techn., 1955, 463 str., il., 48. 50 zł.) (польск.)

26277 К. **Гальванопластика в промышленности. Казначей Б. Я.** М., Росгизместпром, 1955, 175 стр., с илл., 5 р.

26278 Д. **Изучение электрополировки серебра и цинка. Понков А. П.,** Автореф. дис. канд. хим. н., Ин-т физ. химии АН СССР, М., 1955

26279 Д. **Электродные процессы на свинцовом аноде и его коррозия при электролизе сернокислых растворов. Разина Н. Ф.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т хим. н. АН КазССС, Алма-Ата, 1955

26280 П. **Сепараторные пластины для аккумуляторов. Вильсон, Поппер** (Storage battery separators. Wilson Harland D., Popper Charles). Канад. пат. 482349, 29.04.53

Патентуется метод изготовления синтетич. сепараторов для аккумуляторных батарей, предусматривающий формирование целлюлозных волокон в пористые листы средней толщины 0,8 *мм* и плотности 0,4—0,58 *г/см*³, пропитку листов составом, содержащим 15—65% диспергированного в воде фенол-формальдегида; частичную сушку листов и образование ребер; покрытие верхней поверхности смолистым составом и полимеризацию тепловой обработкой для придания сепараторным пластинам относительной жесткости. Ю. С.

26281 П. **Электрофоретическое покрытие металлических деталей. Смит** (Electrophoretic coating of metal articles. Smith M. L.) [Mullard Radio Valve Co., Ltd]. Англ. пат. 716583, 6.10.54 [Prod. Finishing, 1954, **7**, № 12, 100 (англ.)]

С целью замены ионов Na, вызывающих разрушение покрытия из Al_2O_3, на ионы H суспензию для покрытия обрабатывают ионообменной смолой (амберлит, цеокарб). Е. З.

26282 П. **Способ получения щелочных металлов. Гилберт** (Verfahren zur Herstellung von Alkalimetallen. Gilbert Harvey Nicholas) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. ФРГ 891027, 24.09.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 8, 1820 (нем.)]

Электролизом водн. р-ра соли щел. металла на амальгамном катоде получают сплав щел. металла, который подвергают анодному растворению во второй стадии электролиза в ванне с расплавленным электролитом, при этом на твердом катоде вновь выделяется щел. металл. В. З.

26283 П. **Электролизер** (Astia elektrolyyttistä kennoa varten) [Krebs & Co. A/S]. Фин. пат. 26760, 17.12.53

Патентуемый электролизер с Hg-катодом отличается тем, что в плоском дне его вдоль краев Hg-электрода размещены канавки с закругленными краями, причем объем Hg, помещающийся в канавках, незначителен по сравнению с общим объемом Hg-катода. К. Г.

26284 П. **Электролизер с ртутным катодом. Кудо** (Electrolytic vat for mercury method. Kudo Hiromi) [Noguchi Research Institute, Inc.]. Япон. пат. 4614, 16.09.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 18, 10464—19465 (англ.)]

Катод состоит из нескольких горизонтальных вращающихся цилиндров, расположенных в вертикальной плоскости и находящихся в контакте друг с другом. Поверхность цилиндров покрыта слоем Hg. Г. В.

26285 П. Способ очистки ртути, применяемой в производстве хлора и щелочи по ртутному методу. Флек (Verfahren zur Reinigung des bei der Chloralkali — Elektrolyse nach dem Amalgam-Verfahren verwendeten Quecksilbers) [Krebs International Engineering Corp.] Швейц. пат. 288422, 16.05.53 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 11, 6296 (англ.)]

В электролитич. ваннах с Hg-катодом, Hg очищается путем периодич. или непрерывного продавливания через шлаковые пористые фильтровальные плитки из керамики или металлокерамики с размером пор 0,015—0,04 *мм*. Содержание Fe в Hg может быть снижено до 0,0005%, а остаток на фильтре содержит 5% или более Fe. Ртуть из остатка регенерируется путем дистилляции или обработки к-той. Г. В.

26286 П. Электролитическая ванна. Андреасен (Electrolytic cells. Andreasen S. V.) [Power-Gas Corp., Ltd]. Англ. пат. 694506, 2.09.53 [J. Appl. Chem., 1954, 4, part 1, 33 (англ.)]

Патентуется электролитич. ванна, в которой анодное и катодное пространства сконструированы так, что образуют собой архимедову спираль. Катод собран из гладких полос, покрытых диафрагмой. Конструкция расположена в кожухе соответствующей формы. Сверху и снизу кожух закрыт металлич. пластинами с отверстиями для вывода Cl_2 и вывода NaOH и соли. З. Д.

26287 П. Электролитическая ванна для электролиза растворов хлоридов. Силсби (Electrolytic cell for the electrolysis of brine. Silsby Christopher C.) [Diamond Alkali Co.]. Пат. США 2666028, 12.01.54

Патентуется ванна для электролитич. получения хлора, состоящая из днища, установленного на нем стального катода (К) и крышки. АК представляет собой стальную раму, внутри которой расположена вторая рама, имеющая в стенках вертикальные пазы, к последним присоединены полые перфорированные элементы, покрытые диафрагмой. Элементы расположены параллельно друг другу и приходятся в промежутках между рядами вертикальных анодов. Внутренность катодных элементов через указанные выше пазы соединяется с пространством между внешней и внутренней рамами К. Внутренняя рама содержит в себе анолит, причем части ее, непокрытые диафрагмой, защищены от действия анолита и от тока изолирующим слоем. Электрич. ток подводится через верхний край внешней рамы К. З. Л.

26288 П. Аппарат для разложения амальгам щелочных металлов. Нора (Apparatus for the decomposition of alkali metall amalgam. Nora V. de). Англ. пат. 698204, 7.10.53 [J. Appl. Chem., 1954, part 2, 99 (англ.)

Патентуется вертикальный аппарат, имеющий две горизонтальные перфорированные пластины из графита, железа или другого электропроводного неамальгамирующегося материала, между которыми находятся кусочки графита. Амальгама вместе с водой вводится сверху, распределяется верхней пластиной и проходит через отверстия. Г. В.

26289 П. Разложение амальгамы щелочных металлов. Норс (Decomposition of alkali metal amalgams. Norce V. de), Австрал. пат. 156662, 10.06.54

Патентуемый вертикальный аппарат для разложения амальгам щел. металлов имеет верхнюю и нижнюю перфорированные плиты из графита, ферросилиция или другого электропроводного неамальгамирующегося материала, между которыми расположена насадка из кусочков графита или другого контактного материала. Амальгама вводится в аппарат и распределяется верхней перфорированной плитой. Для увеличения контактной поверхности между верхней и нижней перфорированными плитами располагается большое число дополнительных перфорированных плит (ПП) из электропроводного неамальгамирующегося материала с размещением между ПП слоев из кусочков графита. При этом ПП монтируются так плотно к стенкам аппарата, чтобы все реагирующие жидкости проходили через отверстия в ПП и через графит или другой контактный материал между ПП. Г. В.

26290 П. Процесс и аппарат для непрерывного производства водных растворов гидросульфита натрия из амальгамы натрия и газообразного SO_2 (Process and apparatus for the continuous production of aqueous solutions of sodium hydrosulphite from sodium amalgam and gaseous SO_2) [Montecatini, Societe Generale Per l'Industria Mineraria E Chimica]. Инд. пат. 49197, 10.53 [J. Scient. and Industr. Res., 1953, 12, № 12, 574 (англ.)]

Патентуются процесс и аппарат для непрерывного произ-ва водн. р-ров $Na_2S_2O_4$ из NaHg и SO_2, причем взаимодействие р-ра с амальгамой и абсорбция SO_2 происходит на раздельных контактных поверхностях при быстром движении. Г. В.

26291 П. Способ получения растворов надсернокислого аммония. Вуд, Кленнетт, Халленд (Förfaringssätt vid framställning av ammoniumpersulfatlösningar. Wood W. S., Clennett G., Hulland H. L.) [Laporte Chemicals Ltd]. Швед. пат. 140184, 5.05.53

Патентуется электролитич. способ получения кислых р-ров $(NH_4)_2S_2O_8$ из кислых р-ров $(NH_4)_2SO_4$. Кислый р-р $(NH_4)_2SO_4$ подвергается электролизу с Pt-анодом и катодом, который заключен в пористую керамич. диафрагму (Д), имеющую такие размеры, что расстояние между катодом и внутренней поверхностью Д нигде не превышает 3 *мм*; $D = 3—12$ *а/дм²* поверхности Д, причем керамич. Д изготовляется из пористого материала, обладающего такими свойствами, что просачивание воды через 1 *дм²* поверхности Д колеблется в пределах 10—40 *мл/мин.* в том случае, когда Д наполнена жидкостью до рабочего уровня. Н. И.

26292 П. Электролитический метод извлечения тория из монацитового песка. Пицер (Electrolytic method of recovering thorium from monazite sand. Pitzer Edgar C.) [United States of America as represented by the United States Atomic Energy Commission]. Пат. США 2713554, 19.07.55

Патентуется процесс отделения Th от др. редкоземельных элементов (ДРЗ) путем электролиза водн. р-ра к-ты (H_2SO_4), содержащего в основном ионы Th, ДРЗ и фосфат-ионы. pH р-ра $\leqslant 0,5$. Электроды — Pt, электролизер снабжен диафрагмой. Th осаждается в виде $Th_3(PO_4)_4$, ионы ДРЗ остаются в р-ре. Я. Л.

26293 П. Анодирование алюминия (Anodising aluminium.) [Hard Aluminium Surfaces Ltd]. Австрал. пат. 162854, 2.06.55

Патентуется процесс анодирования Al или его сплавов в электролите, содержащем $H_2C_2O_4$ и (или) H_2SO_4, с целью получения сверхтвердой поверхности. Во время процесса на обрабатываемой поверхности поддерживается постоянная *D*, путем увеличения напряжения на ванне. Т-ра электролита поддерживается $<10°$, электролит движется относительно обрабатываемой поверхности со скоростью 3 *м/мин.* Я. Л.

26294 П. Метод уплотнения анодных пленок на алюминии. Бальма (Method of sealing anodized aluminum surfaces and article produced thereby. Balmas Frédéric). Пат. США 2698262, 28.12.54

Патентуемый метод уплотнения анодных покрытий на Al заключается в их обработке в разб. р-ре, состоя-

щем в основном из хлорированного дифенила, остающегося на покрытии после удаления р-рителя, и сушке обработанных таким способом покрытий при повышенной т-ре (до 120°). Я. Л.

26295 П. Нанесения гальванических покрытий на Al. Зелли (Electroplating on aluminum. Zelley Walter Gauntt) [Aluminum Co.]. Канад. пат. 490748, 24.02.53

Патентуется процесс предварительной обработки Al-изделий в щел. цинкатной ванне, содержащей один (или более) гидрат окиси металлов группы Fe в кол-ве 0,1—1,5 *г/л* и, по крайней мере, до 5 *г* тартрата на 1 *г* металла группы Fe. Иногда цинкатная ванна содержит 0,5—7,5 *г/л* $FeCl_3$ и ~1—50 *г* тартрата на 1 *г* $FeCl_3$. Я. Л.

26296 П. Способ и устройство для получения проводящего слоя на непроводниках для последующего электроосаждения. Мюллер-Бралиц (Verfahren und Vorrichtung zum Elektrischleitendmachen von nicht leitenden Gegenständen für die nachfolgende galvanische Metallisierung. Müller-Bralitz Erwin). Пат. ФРГ 904615, 22.02.54 [Metallwaren-Ind. und Galvanotechn., 1954, **45**, № 5, 249—250 (нем.)]

Патентуемый способ состоит в возможно быстром однократном погружении деталей в жидкость, в которой растерта металлич. или графитовая пыль. Жидкость должна хорошо проникать во все рельефные части деталей и давать тончайшие слои. Металлич. частицы пыли благодаря адгезии остаются на поверхности, образуя проводящий слой. Для предотвращения осаждения металлич. пыли на дно сосуда жидкость во время погружения детали необходимо непрерывно взбалтывать. Н. Б.

26297 П. Ванна для блестящего меднения. Остров (Bright copper plating bath. Ostrow Barnet D.). Пат. США 2694677, 16.11.54

Блестящие Cu-покрытия получаются из цианистых р-ров с добавкой 0,005 *г/л* Se в виде селенофенола, где валентность Se равна — 2. В. П.

26298 П. Ванна для электролитического осаждения металлов. Фишер (Bad zur galvanischen Abscheidung von Metallen. Fischer Johannes) [Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler]. Пат. ФРГ 924489, 3.03.55

Патентуется ванна для получения блестящих электролитич. осадков Zn, Cd, Sn, Ag, Ni, Cu и ее сплавов, содержащая в качестве блескообразователя добавки растворимых продуктов конденсации мочевины, образующихся при р-ции обмена акролеина или его α-замещ. соединений. Могут применяться азото-и углеродозамещенные соединения мочевины с общей ф-лой: $H_2NC(=R)NR'R''$, где R—кислород, сера или амин, R' и (или) R'' — водород, алкил, алкенил, арил, аралкил, ацилы насыщ. или ненасыщ. к-т. Наиболее эффективны добавки, полученные при конденсации в присутствии гидроксилсодержащих соединений, в условиях, когда осаждение происходит из щел., особенно из цианистых ванн. Оптимальное кол-во добавки составляет 6—15 *г/л* для щел. ванн, в кислых ваннах оно меньше и может колебаться в широких пределах. В качестве блескообразователей могут применяться растворимые в воде и устойчивые в щелочах при т-ре до 70° полигликолевые сложные эфиры жирных к-т, содержащих 4—14 атомов C, в кол-ве 5—10 *г/л*, а также щел. ксантаты в кол-ве 0,05—0,2 *г/л* электролита. Рекомендуемые *D* возрастают с увеличением кол-ва добавки и лежат в пределах 1—2 *а/дм*² для кислых и 4—5 *а/дм*² — для щел. электролитов. Слабое перемешивание электролита способствует улучшению блеска. Добавки действенны также и в случае периодич. изменения направления тока. Описана рецептура изготовления добавок. Приведены примерные составы медной и цинковой цианистых ванн, а также медной и никелевой кислых ванн для получения блестящих покрытий. Я. Л.

26299 П. Блестящее никелирование. Кутцельнигг, Крамер (Glanznickelbäder. Kutzelnigg Artur, Cramer Friedrich) [Dr. Hesse & Cie]. Пат. ФРГ, 934081, 13.10.55

Патентуется добавка производных поливинила, хорошо растворимых в H_2O, в ванну для электроосаждения Ni в кол-ве от 50 *мг/л* (поливиниламин и поливинилпирролидон). В качестве солей, увеличивающих электропроводность р-ра, применяются соли Na и Mg. При работе с колокольными или барабанными ваннами других добавок не требуется, при работе с обычными ваннами требуется добавка стабилизаторов — бензосульфамида или бензосульфимида. Я. Л.

26300 П. Процесс изготовления висмутовых сопротивлений. Франсиско, Дево, Рейнвальд (Process of making bismuth resistances. Francisco Jaime Jose, Devaud Charles, Reinwald Oskar) [Voltohm Processes Ltd]. Пат. США 2712521, 5.07.55

Способ изготовления тонких Bi-сопротивлений отличается тем, что Bi осаждается электролитически на поверхность металла с меньшим потенциалом растворения, чем у Bi, на толщину ⩽ 2 *мм*. После электролиза Bi-слой, полимеризованный смолой, и металлич. подкладка подвергаются растворению, при котором Bi отделяется в виде тонкого и равномерного сопротивления на изолирующей основе. З. С.

26301 П. Хромирование (Chromium plating) [United Chromium Inc.]. Австрал. пат. 162959, 2.06.55

Патентуется состав для приготовления ванны для хромирования с конц-ией CrO_3 100—500 *г/л*. Состав содержит 72—97 вес. % CrO_3 в свободном или связанном состоянии, некоторые кол-ва $SrSO_4$ и Na_2SiF_6 или K_2SiF_6 в кол-вах, бо́льших предела их растворимости в ванне. Состав содержит также растворимое соединение, не являющееся катализатором (соединение Sr, Na или K), в кол-ве, достаточном для уменьшения конц-ии соединений, являющихся катализаторами. Последняя становится меньше, чем соответствующая насыщ. р-ру, но не падает до 0. Я. Л.

26302 П. Процесс электроосаждения хрома. Йосида (Procédé pour le dépôt électrolytique du chrome. Yoshida T.). Англ. пат. 1056407, 26.02.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 1, 209 (нем.)]

Процесс электроосаждения Cr отличается составам электролита, содержащего (в *г/л*): Cr^{3+} 41—73, мочевины 180—264, NH_4^+ 90—123, SO_4^{2-} в кол-ве, эквивалентном стехиометрич. конц-ии катионов в р-ре. Ионы NH_4^+ можно заменить на Na^+ и K^+. Анод — сплав, содержащий (в %): Sn 4—12, Ag 1—10, Co 0,1—2,5 и Pb остальное. Т-ра 25—55°. В электролите образуются комплексные ионы Cr, из которых Cr выделяется на катоде без выделения газа. З. С.

26303 П. Комбинированный электролизер с колоколами и подвесками. Барр, Кнехт (Combination barrel and rack electroplating apparatus. Barr Solomon E., Knecht Cyrus I.) [Western Electric Co., Inc.]. Пат. США 2697689, 21.12.54

Патентуется ванна для гальванич. покрытий, представляющая собой открытый сверху бак, над которым расположена съемная рама, прикрепленная к баку во избежание ее бокового перемещения. На раме установлены попарно направляющие подшипники, в которых могут продольно перемещаться катодные штанги, расположенные вертикально. Ванна имеет анодную штангу, прикрепленную к раме между катодными штангами и параллельно им, а также анодные штанги, прикрепленные к баку и расположенные по обе стороны и па-

раллельно катодным штангам. Возвратно-поступательное движение катодных штанг осуществляется от мотора, вращающего горизонтально расположенный у одной из стенок бака приводной вал, к которому прикреплена пара кулачков, входящих в зацепление с катодными штангами с помощью пружинящих устройств. Я. Л.

26304 П. Способы повторной регенерации электролита для получения магния. Бауэр, Бантин (Verfahren zur Wiederauffrischung des Elektrolyten bei der elektrolytischen Erzeugung von Magnesium. Bauer Erich, Banthien Hans) [Eigentum des Volkes] Пат. ГДР 4820, 21.11.53

Патентуются 4 варианта способа повторной регенерации электролита при электролитич. получении Mg из $MgCl_2$. 1. Электролит, обедненный по $MgCl_2$ и содержащий соответствующие кол-ва хлоридов и фторидов щел. и (или) щел.-зем. металлов, после застывания и измельчения переводится вместе с $MgCl_2$ (гидрат $MgCl_2$) в р-р, где нерастворившаяся твердая смесь солей находится в равновесии с р-ром при комнатной т-ре. Далее смесь при постоянном перемешивании и взмучивании нагревается до 80—100° и после этого охлаждается. Нерастворимый остаток отделяется от маточника, освобождается от кристаллизационной воды и поступает на электролиз, а маточник используется для следующей операции. 2.$MgCl_2$ применяется в виде насыщ. водн. р-ра и к выделенной из р-ра смеси солей добавляется $CaCl_2$ до сушки и удаления кристаллизационной воды. 3. Обезвоживание солевой смеси, отделенной от маточника, осуществляется в присутствии определенных кол-в твердого NH_4Cl. 4. Солевая смесь, отделенная от маточника, смешивается с 10—25% твердого NH_4Cl. Смесь расплавляется и расплав, полученный таким путем, выдерживается при 500—600°. Получающаяся во время обезвоживания смесь паров сжимается и при этом выпаривается NH_4Cl, причем теплота сжатия применяется преимущественно для выпаривания р-ров NH_4Cl, которые образуются при сжатии. К. Г.

26305 П. Способ и приспособление против разбрызгивания электролита газом, выделяющимся из него при электролизе расплавов. Халс, Хансли, Лафлин (Verfahren und Vorrichtung zur Verhinderung des Verspritzens des Elektrolyts durch aus diesem entweichendes Gas bei Schmelzflußelektrolysen. Hulse Robert Edwin, Hansley Virgil Leland, Laughlin Herman Gleyn). Пат. ФРГ 899711, 14.12.53 [Z. Erzbergbau und Metallhüttenwesen, 1954, **7**, № 3, 123 (нем.)]

Патентуется способ и устройство, исключающее разбрызгивание электролита при электролизе расплавов. И. Б.

26306 П. Усовершенствования самообжигающихся анодов для производства алюминия. Бушар (Perfectionnements aux électrodes auto-cuisantes, notamment aux anodes des fours d'électrolyse ignée. Bouchard J.), Франц. пат. 1036135, 3.09.53 [Aluminium (Düsseldorf), 1955, **31**, № 1, 28 (нем.)]

Патентуется анодный кожух, имеющий двойные стенки, пространство между которыми заполняется термоизоляционным материалом, напр. асбестом или кальцинированным глиноземом. Благодаря этому т-ра в масле анода распределяется более равномерно. Аноды должны быть подвешены на спец. винтовых, охлаждаемых изнутри, опорах из Cr-стали, которые не достигают наиболее горячих частей анода и вывинчиваются по мере срабатывания последнего. Подвод тока осуществляется стальными или, лучше, контактными Al-штангами. Отвод анодных газов осуществляется через вертикальные трубы из Al-жести, проходящие через анодную массу и установленные с таким расчетом, чтобы сократить путь CO из ванны и уменьшить образование CO_2. Трубы имеют поперечник 15÷30 *см* и присоединяются к отсасывающему трубопроводу. О. К.

26307 П. Способ изготовления электродной пасты (Processes for manufacturing electrode paste) [Elektrokemisk A/S]. Инд. пат. 49103, 10.53 [J. Scient. and Industr. Res., 1953, **12**, № 12, 574 (англ.)]

Предварительно измельченный углеродистый материал обрабатывают на воздухе жидкостью, газом или пластмассой, смешанной со связующим. В. Л.

См. также: Электроосаждение мет. 25274—25276. Электрохимич. произ-ва без выделения мет. 25262, 25265, 25293, 26127

СИЛИКАТЫ. СТЕКЛО. КЕРАМИКА ВЯЖУЩИЕ МАТЕРИАЛЫ

26308. Физическая химия силикатов. Работы, опубликованные в 1954 г. Шрамке (Physikalische Chemie der Silikate. Veröffentlichungen des Jahres 1954. Schramke E.), Keram. Z., 1955, **7**, № 9, 453—456 (нем.)

Обзор работ: по изучению структур природных силикатов, преимущественно глин монтмориллонитового ряда, K-, Na-полевых шпатов и литиевых минералов; о модификациях кварца, об искусств. выращивании кристаллов кварца; о структурах технич. силикатов. С. Т.

26309. Новое в области дифференциального термоанализа. Леман (Neuere Entwicklungen auf dem Gebiete der Differentialthermoanalyse. Lehmann H.), Ber. Dtsch. keram. Ges., 1955, **32**, № 6, 172—175 (нем.)

Описываются пути улучшения аппаратуры для дифференциального термич. анализа (ДТА). Для повышения точности измерения т-ры был использован вместо зеркального гальванометра безинерционный электронный усиливающий измерительный прибор. Подъем т-ры в печи и разница т-р ΔT между опытным образцом и инертным в-вом измерялись посредством термоэлемента с электронным усилителем с использованием двухлинейной автоматич. записи. Запись осуществлялась измерением термонапряжения посредством компенсации напряжения, причем в качестве компенсирующего напряжения служило напряжение по диагонали на мостике Уистона (R_1, R_2, R_3, R_5). Для достижения большей точности в измерении т-ры применены NiCr-Ni-элементы с термонапряжением $\sim$ 0,04 *мв/град*. Указывается, что диаметр проволоки термоэлементов должен быть миним. 0.2 *мм*. Для хода кривой ДТА важно строго центрированное расположение спаев внутри образцов. Эти усовершенствования позволили получить хорошую постоянную нулевую линию и отчетливое разделение близлежащих эффектов, что особенно важно для колич. определений по диаграммам ДТА. При одинаковых условиях опытов получена хорошая воспроизводимость результатов. Г. М.

26310. Новый прибор для одновременной регистрации напряжений и температуры в системе эмаль — металл. Лаукнер, Кук, Андрюс (A new technique for simultaneous recording of strains and temperature in enamel-metal systems. Lauchner J. H., Cook R. L., Andrews A. I.), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1955, **34**, № 4, 105—108 (англ.)

Метод измерения напряжений заключается в том, что при нагревании образец отклоняется от первоначального положения и закрывает часть лучей, падающих на чувствительный фотоэлемент. Изменение т-ры и отклонение образца автоматически записываются в прямоугольной системе координат. В. Р.

26311. Исследование адсорбции водяных паров на силикагеле для двойного остекления. Соломин Н. В., Ярцев В. Г., Тр. Всес. н.-и. ин-та стекла, 1955, № 35, 58—62

Исследование адсорбции водяных паров обезвоженным силикагелем (окрашенным хлористым кобальтом в качестве индикатора влажности) марки КСМ показало, что этот материал является высококачественным и удобным в эксплуатации водопоглотителем для воздушных камер двойного остекления. Скорость перемещения влаги в силикагеле в зависимости от т-ры подчиняется экспонентному закону по аналогии с температурной зависимостью водяного пара, что позволяет предположить перенос влаги в геле в основном через газовую фазу. Для предотвращения попадания пыли силикагеля в воздушную камеру рекоменд. применять матерчатые фильтры в поглощающих устройствах. С. И.

26312. Некоторые наблюдения по взаимодействию каолина с водой. I. Изучение влияния помола на каолинит при помощи термогравиметрического анализа. Грегг. II. Влияние водопоглощения на прочность агрегатов каолинита. Доллимор, Грегг (Some observations on the interaction of kaolin and water. I. A study of the effect of grinding on kaolinite by thermogravimetric analysis. Gregg S. J. II. The effect of water adsorption on the strength of kaolinite compacts. Dollimore D., Gregg S. J.), Trans. Brit. Ceram. Soc., 1955, **54,** № 5, 257—271 (англ.)

Показано, что длительный сухой помол глины в шаровой мельнице приводит к расширению максимума на кривой $\Delta P/\Delta t = f(t)$, (где P — вес образца и t — т-ра), соответствующего удалению структурной воды. Общие же потери в весе не меняются. Автор связывает это с искажением решетки каолинита. Определение уд. поверхности в зависимости от длительности помола дает максимум при длительности помола (~500 час.). Это объясняется предположением, что одновременно происходят два процесса — разрушение частиц каолинита и агрегация образующихся обломков. Плотность материала уменьшается на 14% и не меняется после 500 час. помола. Растворение в кипящей HCl (к-та) согласуется с этим явлением. Рентгеноструктурный анализ показал, что с увеличением длительности помола линии на рентгенограммах размываются и после 1000 час. не различаются. Все это свидетельствует об искажении, но не о полном разрушении решетки каолинита. Проведено измерение прочности спрессованного каолина при определенной влажности окружающей среды, а также его уд. поверхности, и определены изотермы адсорбции влаги на этом материале. В результате было установлено, что при низких давлениях имеется зависимость между прочностью и кол-вом адсорбированной влаги, при высоких давлениях паров хорошее соответствие наблюдается между прочностью и уменьшением поверхностной энергии. Ни одна из этих зависимостей не выдерживается строго во всем интервале давления паров от 0 до давления насыщ. пара. В. Я.

26313. К вопросу о механическом анализе. Осаждение малых частиц. Котеккия (A propos de l' analyse mécanique: Sédimentation des petites particules. Cotecchia Vicenzo), Silicates industr. 1953, **18,** № 8, 327—331 (франц.)

Аналитически исследованы ошибки седиментационного анализа полидисперсных систем в случае пипеточного метода, при котором предполагается, что все засасываемые частицы заключены в слое небольшой толщины, находящемся точно на глубине аспирации. Показано, что в то время как жидкость, засасываемая в пипетку, находится внутри сферы, описанной около кончика пипетки, частицы, попадающие в пипетку, заключены внутри объема, названного «предельным объемом» (ПО). Найдено общее ур-ние «предельной кривой» (ПК), получающейся при пересечении ПО с плоскостью, проходящей через ось пипетки. По отдельным вычисленным точкам построены ПК для монодисперсных систем, состоящих из сферич. кварцевых частиц диам. 10—76 μ при засасывании 10 *см*³ водн. суспензии в течение 10 сек. Показано, что ПК тем больше отклоняются от окружности, чем меньше скорость аспирации и чем больше диаметр частиц. ПО получается удлиненным и приплюснутым по сравнению со сферой. Для уменьшения ошибок опыта рекоменд. прибегать к наибольшей высоте оседания частиц (напр., 1 *м*) при наименьшем объеме засасываемой жидкости (> 5 *см*³). Часть I см. РЖХим, 1954, 48723. О. Я.

26314. Новые способы обогащения стекольных песков за рубежом. Хюнлих (Neue Glassand-Veredelungsmethoden im Ausland. Hünlich Hans-Werner), Sprechsaal Keramik-Glas-Email, 1954, **87,** № 1, 6—8 (нем.; резюме англ., франц.)

Для песков, загрязненных глинистыми примесями, и зерна которых покрыты пленкой, применяется новый оттирочный метод обогащения. Оттирка производится как в скруббере (наклонный цилиндр с вращающимся валом), так и в спец. оттирочной машине, состоящей из ряда камер с вертикально расположенным вращающимся валом; иногда она сочетается с процессом измельчения в шаровой мельнице с кремневыми шарами в густой пульпе (40% воды). Последний способ используется при обогащении песчаников. В США используется также флотация для обогащения песков и флотация в сочетании с оттиркой (последняя предшествует флотации). На Калифорнийском з-де флотация производится в пневматич. машинах, среда при флотации кислая (pH-2,5). При флотации и оттирке содержание Fe_2O_3 на Калифорнийском з-де было снижено с 0,15% до 0,02%. Изложен флотооттирочный метод обогащения, использованный для стекольных песков в СССР и приведены данные опытов в США по обогащению стекольных песков различными способами, при этом показано, что содержание окислов железа может быть снижено на 90% при обогащении в некоторых случаях оттиркой и флотацией, в других—кислотой, флотацией и магнитной сепарацией и т. д. Для обезвоживания и сушки песка используются фильтрация, центрифугирование и вращающиеся сушильные барабаны и отмечена необходимость, для лучшего смешения, увлажнения песка. И. Ш.

26315. Определение кальция в известково-натриевом стекле бесстружковым методом. Колобова К. К., Герасимова В. А., Науч.-техн. информ. бюл. Всес. н.-и. ин-та стекл. волокна, 1954, № 4, 21—24

Описана методика определения Ca в стеклах калориметрич. путем с помощью реактива стильбазо. Преимущества этого метода: Ca определяется не косвенным, а прямым путем; устраняется надобность в выделении осадка. Длительность отдельного определения 25—30 мин; точность метода — в пределах 1—2%. С. И.

26316. Измерение поверхностного натяжения стекол и глазурей. Кнапп, Катона (Üvegek és zománcok felületi feszültségenek mérése. Knapp Oszkár, Katona Gábor), Építőanyag, 1955, **7,** № 6, 231—234 (венг.)

Кроме известных методов, статья знакомит с «методом висящей капли»: конец стеклянной палочки нагревают до тех пор, пока он не примет форму капли; капля фотографируется, точно измеряется ее максим. диаметр, диаметр стеклянной палочки. С помощью приведенной ф-лы и полученных данных можно рассчитать поверхностное натяжение. П. Д.

26317. К проблеме закрепления образцов со стеклянно-гладкой наружной поверхностью при испыта-

нии их на растяжение. Искен (Zum Einspannproblem zylindrischer Zugproben mit glasglatter Oberfläche. Isken H.), Sprechsaal Keramik-Glas-Email, 1954, **87**, № 19, 479—481 (нем.)

Рассматриваются различные способы закрепления образцов со стекловидной поверхностью в разрывной машине. Указывается, что наиболее надежные результаты получаются при использовании соответствующих конусообразных втулок. Образец закрепляется прочно во втулке с помощью спец. массы, главной составной частью которой является канифоль. Приводятся зависимости нагрузки на растяжение от соотношения канифоли, воска, клея и т. п. При таком методе испытаний на стеклянных штабиках диам. 30 *мм* разрушающая нагрузка достигала 7—8 *т*. Г. М.

26318. **Пластическая деформация монокристаллов керамических окислов. Уактман, Максуэлл** (Plastic deformation of ceramic-oxide single crystals. Wachtman J. B., Jr, Maxwell L. H.), J. Amer. Ceram. Soc., 1954, **37**, № 7, 291—299 (англ.)

Пластическая деформация имеет место у периклаза выше 1100°, у рутила выше 600° и у сапфира выше 900°. Эти т-ры приблизительно равны половине т-р плавления соответствующих окислов. В кварце вследствие его аллотропических превращений никаких деформаций не обнаружено. Изучение линий скольжения и изменения ориентации при деформации показало, что геометрия пластической деформации монокристаллов керамических окислов идентична геометрии металлов. В сапфире имеет место деформация скольжения по плоскости (0001) в направлении (1120). Кривые ползучести оказались трудно воспроизводимыми, но все кривые ползучести для сапфира при растяжении показали одинаковые качеств. особенности. Каждая кривая состоит из 3 стадий: увеличивающейся скорости ползучести, большой, но уменьшающейся скорости ползучести и стадии малой, но почти постоянной скорости ползучести. Измерения электросопротивления сапфира в зависимости от т-ры показали, что пластическая деформация при постоянной т-ре увеличивает электросопротивление. А. Ч.

26319. **Метод определения текучести отощенного шамотом шликера. Вильямс** (A unique method for checking flow of clay-grog slip. Williams Walter E.), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1955, **34**, № 1, 13—14 (англ.)

Отмечается малая пригодность вискозиметров истечения для измерения текучести тяжелых шликеров, отощенных шамотом, вследствие значительного изменения размеров и формы частиц отощителя, и предлагается применять для этой цели ударный измеритель Ирвина, при работе с которым о текучести шликера судят по диаметру растекшегося при падении определенного кол-ва шликера. Приведены результаты испытания двух шликеров. М. К.

26320. **Физические основания нового метода тепловых измерений. Барский Ю. П.**, Тр. Всес. н.-и. ин-та строит. керамики, 1953, № 8, 143—166

Для определения кол-ва тепла, поглощаемого и отдаваемого керамич. сырьем и изделиями при обжиге и охлаждении, использован прибор с дифференциальной записью. В этой установке осуществляется контроль над кол-вом поступающего в образец тепла путем измерения градиента т-ры на некоторой эталонной диатермич. оболочке, окружающей исследуемое в-во. Испытуемый образец в тигле помещается в замкнутый металлич. или огнеупорный контейнер, внутренняя стенка которого выложена слоем материала с малой теплопроводностью. Разность между т-рами внешней и внутренней сторон слоя измеряется при помощи дифференциальной термопары. Т-ра образца измеряется отдельной простой термопарой, спай которой погружается в исследуемое в-во. Контейнер с образцом помещается в печь, т-ра которой регулируется в зависимости от принятого способа проведения нагрева. Обе термопары присоединяются к регулирующему и регистрирующему устройствам. В. Д.

26321. **Керамические сырьевые материалы Раджастана. Сетхи, Свами** (Ceramic raw materials of Rajasthan. Sethi M. L., Swami P. D.), Centr. Glass and Ceram. Res. Inst. Bull., 1955, **2**, № 1, 13—27 (англ.)

Приводятся основные характеристики наиболее важных для керамич. произ-ва сырьевых материалов, их хим. составы и запасы, а также указываются другие районы Индии, где эти материалы добываются. Г. М.

26322. **Английский каолин как сырье для изготовления фарфора. Шмидт** (China Clay als Rohstoff für die Porzellanherstellung. Schmidt Friedrich), Sprechsaal Keramik-Glas-Email, 1955, **88**, № 20, 450—451 (нем.)

Высокая белизна и просвечиваемость фарфора, изготовленного с английским каолином, объясняется меньшим по сравнению с цейтлицким каолином содержанием в нем окрашивающих окислов Fe_2O_3 и TiO_2 и меньшей дисперсностью, благодаря чему при обжиге фарфора кристаллы муллита образуются в меньшем кол-ве, отчего происходит меньшее рассеивание света. Кроме того, английский каолин содержит в своем составе полевой шпат 7—11%, что также способствует просвечиваемости фарфора. Приводится состав 3 разновидностей английского каолина и области их применения. С. Т.

26323. **Особенная огнеупорная глина в долине Гаронны. Шаррен** (Une argile réfractaire toute particulière dans le Lotet-Garonne. Charrin V.), Chaleur et ind., 1955, **36**, № 361, 263—264 (франц.)

Приводятся состав и описание глины, особенностью которой является отсутствие пластичных свойств и распад при обжиге на зерна разной величины: 15% 1—3 *мм*, 20% 3—10 *мм* и 65% свыше 10 *мм*. Эта особенность объясняется наличием в глине зерен кварца в 0.2—1 *мм* в кол-ве 8—10%. С. Т.

26324. **Определение необходимого количества отощителей по величине набухания глины. Беренштейн П. И.**, Стекло и керамика, 1955, № 8, 20—23

Предложен метод определения кол-ва отощителей по величине набухания глины. На приборе Васильева определяется величина набухания глины, обладающей хорошими сушильными свойствами (стандартная глина). Затем определяют величину набухания исследуемой глины при возрастающей добавке отощителя. Кол-во отощителя, соответствующее той же величине набухания, что и у стандартной глины, принимается за необходимое. По величине набухания можно также определять засоренность глин песком и кол-во отощителей в массе. Метод проверен на одинцовской глине (коэфф. чувствительности к сушке $K_ч = 1,26$) и гороблагодатской ($K_ч = 3,36$). В качестве стандартной использована новобахмутская глина ($K_ч = 0,62$). М. К.

26325. **Интенсивная подготовка грубокерамических масс. Зигмунд** (Îmbunătăţirea prepararii maselor argiloase pe cale artificiala pentru amestecul ceramic. Siegmund H.), Bul. docum. Mater. de constr., 1954, № 12, 50—57 (рум.)

См. РЖХим, 1955, 19431.

26326. **Органическое вещество в глинах. Уоррал, Грин** (The organic matter in ball clays. Worrall W. E., Green C. V.), Trans. Brit. Ceram. Soc., 1953, **52**, № 10, 528—553 (англ.)

Рассматривается влияние лигнина на физ. свойства глин и каолинов. Гумусовая к-та обладает свойствами защитного коллоида и повышает прочность глины. Лигнин не оказывает существенного влияния на колл. свойства глин. Э. Ф.

26327. Физические и химические основы возникновения полевых шпатов. Вольф (Feldspat-Entstehung. Physikalische und chemische Grundlagen. Wolf Herbert), Keram. Z., 1954, **6**, № 2, 73—74 (нем.)

26328. Исследование синтетических слюд в Японии. Нода (Synthetic mica research in Japan. Noda Tokiti), J. Amer. Ceram. Soc., 1955, **38**, № 4, 147—152 (англ.)

Синтезированы различные типы слюд. Приводятся результаты определения т-ры кристаллизации и интервала роста фторофлогопита (Ф) из расплава, а также изоморфизма различных типов синтетич. слюд, их хим. составов, размеров кристаллов, показателей преломления, электрич. свойств, теплоты кристаллизации и т-ры кристаллизации. Установлено, что наиболее характерная разница между синтетич. и естественной слюдой заключается в высокой термич. стабильности синтетич. слюды. Ф практически не выделяет газа при 800° в высоком вакууме. Четырехфтористый Si и небольшое кол-во K были обнаружены в газовом потоке, когда Ф нагревался в потоке сухого воздуха в трубке из плавленого кремнезема; фтористый водород был обнаружен, когда Ф нагревался в потоке влажного воздуха. Диэлектрич. проницаемость нагреваемого Ф 6,1 при частоте 1 *Мгц*. Замещение K во Ф другими щел. или щел.-зем. ионами незначительно влияет на диэлектрич. проницаемость. Угол диэлектрич. потерь для чистого Ф при комнатной т-ре $20—30 \cdot 10^{-4}$ при 0,5—10 *Мгц*, в то же время эта характеристика изменяется для этих кристаллов с плотно прилегающим стеклом от 30 до $100 \cdot 10^{-4}$ в том же интервале частот. Электрич. свойства синтетич. слюды лучше таковых природной слюды. Благодаря своей высокой термич. устойчивости порошок синтетич. слюды может быть связан стеклом, имеющим т-ру размягчения выше таковой у стекла, используемого для связывания природных продуктов слюды в слюдяную керамику. На этой основе стекла с низким фактором мощности или высокой прочностью могут быть использованы для связывания слюды. Напр., 3 ч. порошка нормального Ф смешиваются с 2 ч. стекла следующего состава (в %): SiO_2 45, PbO 45, Na_2O 6, K_2O 3, (Al_2O_3 + Fe_2O_3 + CaO) 1. Смесь прессуется в стальной форме при т-ре ниже 500°. Прессованные образцы обжигаются до спекания при 700°. Изготовленные образцы были плотными с углом диэлектрич. потерь 10×10^{-4} при 10 *Мгц*. Г. М.

26329. Графит — сырьевой материал для керамики. Маджумдар (Graphite — a ceramic raw material. Majumdar K. K.), Trans. Indian Ceram. Soc., 1955, **14**, № 1, 16—19 (англ.)

Из трех природных разновидностей графита только чешуйчатый графит нашел применение в произ-ве тиглей и других огнеупорных изделий. Приводятся данные по добыче и использованию графита в Индии. Автор исследовал чешуйчатый графит ряда индийских месторождений и установил его пригодность для изготовления тиглей. Оптимальные размеры частиц графита для тиглей следующие: — 12 меш + 25 меш; — 25 меш + 50 меш; присутствие частиц < 50 меш нежелательно. Усовершенствован метод определения примесей, основанный на принципе их сгорания при низких т-рах, когда графит еще сопротивляется окислению. Графит для тиглей должен легко увлажняться, поэтому его предварительно следует обжигать при 1000° в отсутствии воздуха. Тепловая обработка улучшает поверхность графита. Г. М.

26330. Нефелиновый сиенит.— (Nepheline syenite.—) Canad. Chem. Process. 1955, **39**, № 6, 36—38 (англ.)

Приводятся данные о добыче, обогащении и свойствах нефелинового сиенита с Голубой горы округа Онтарио. Этот сиенит представляет собою изверженную породу белого цвета, напоминающую по текстуре гранит и состоящую (в %): альбита 50, ортоклаза 25, нефелина 25, к которым добавляют железосодержащие минералы, главным образом магнетит и биотитовая слюда. После грубого дробления нефелиновый сиенит мелется до величины частиц в 2—3 μ. Железосодержащие минералы извлекаются мощной магнитной сепарацией до остаточного содержания Fe_2O_3 в продукте 0,08%. С. Т.

26331. Стеклообразователи. Винтер (Les formateurs des verres. Winter Aniuta, m-me), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 1, 73—75 (франц.)

Склонность элемента или соединения к образованию стекла определяется строением внешней электронной оболочки атомов, поэтому можно ожидать периодич. изменения способности к стеклообразованию в зависимости от атомного номера. Это подтверждается рассмотрением известных стеклообразных в-в. Все элементы VI группы, за исключением Po, для которого нехватает данных, образуют стекла; их внешние электронные оболочки s^2p^4. Большая часть сложных стекол содержит один или несколько элементов VI группы. Элементы V, IV и III групп (электронные оболочки s^2p^3, s^2p^2, s^2p) образуют бинарные стекла с VI группой. Существуют сложные стекла, образованные исключительно элементами VI группы. Стекла, не содержащие элементов VI группы, содержат один или несколько элементов VII группы (электронная оболочка s^2p^5) в сочетании с элементами V, IV, III и II групп, а также с переходными элементами. Неизвестно ни одного стеклообразного в-ва, образованного элементами I группы. Сделаны следующие выводы. Стеклообразные в-ва разделяются на два вида: 1) состоящие из атомов, имеющих во внешней элементарной оболочке четыре *p* электрона, эти в-ва обладают преимущественной склонностью к стеклообразованию; 2) состоящие из атомов с другим числом *p* электронов. В этом случае каркас стекла не может содержать атомы с одинаковым числом *p* электронов — одни из них должны содержать по крайней мере один электрон. Элементы II и переходной групп входят в каркас в возбужденном состоянии. Для эксперим. проверки этих правил автором был синтезирован ряд стеклообразных соединений, приведенный в таблице. С. Д.

26332. Новый завод. Новая техника в производстве стекла.— (New plant, new technique aid glass production.), Amer. Glass Rev., **1955**, **74**, № 11, 16—17 (англ.)

Дано описание нового з-да фирмы братьев Келли. Завод имеет центральную станцию для приготовления лабораторно контролируемого синтетич. песка, систему вентиляции и контроля пыли, автоматич. отжигательную печь и другие устройства, позволяющие увеличить производительность на 35%. Н. П.

26333. Новые исследования по осветлению стекла. Кораньи (Újabb vizsgálatok üvegek tisztulására vonatkozólag. Korányi György), Építőanyag, 1954, **6**, № 9, 317—321 (венг.)

26334. Из истории стекольного производства. Штейн (Die Brüder Siemens und das Glas. Stein Günther), Glastechn. Ber., 1954, **27**, № 12, 449—456 (нем.)

Отмечаются производственные и научные работы братьев Сименс в области теплотехники и технологии стекла. Библ. 130 назв. С. И.

26335. Из истории венгерской стекольной промышленности. Шагхейн (A magyar üvegipar törté-

netéből. Sághelyi Lajos), Építőanyag, 1955, **7**, № 7, 270—275 (венг.)

26336. Метод измерения вязкости стекла вискозиметром. Тид (Viscometer for measuring glass viscosity by means of flow through an orifice. Tiede R. L.), J. Amer. Ceram. Soc., 1955, **38**, № 5, 183—186 (англ.)

Описывается метод, позволяющий определить вязкость стекла, которое может быть вытянуто через отверстие в единицу времени, в области 100—450 *пуаз* посредством соотношения между т-рой и кол-вом стекла в форме нити. Результаты эксперимента сравниваются с результатами избранного стандартного стекла. Метод позволяет быстро и точно измерять вязкость в указанной температурной области. Н. П.

26337. Расчет температурных полей в стекле и форме, возникающих при прессформовании стеклянной пластины. Белобородова Т. И., Тр. Всес. н.-и. ин-та стекла, 1955, № 35, 124—142

Расчет выполнен с помощью гидростатич. интегратора. В результате расчета найдено, что форма делится на две зоны с различными температурными режимами. В первой из них т-ра периодически меняется со временем (аккумулирующая зона; ее толщина называется глубиной проникновения тепловой волны). Вторая зона является зоной стационарного режима: т-ра каждой ее точки не меняется со временем, а распределение т-р по толщине представляется прямой линией. Показано, что при неизменных ритме работы и физ. свойствах стекла глубина проникновения тепловой волны не зависит от толщины формы и условий ее охлаждения. С увеличением толщины формы при прочих равных условиях т-ра ее формующей поверхности возрастает, таким образом стационарная зона играет роль тепловой изоляции. Для стекол определенных составов, напр. для свинцового стекла, амплитуда температурных колебаний на рабочей поверхности формы зависит не только от толщины формы, но также от условий ее охлаждения. Получена ф-ла, выражающая зависимость наибольших т-р формующих поверхностей и т-ры холодной поверхности керна от интенсивности охлаждения. Приведены результаты расчета температурных полей в стекле при различных режимах формования. Приведен тепловой баланс системы «керн — стекло — поддон» для одного из рассмотренных режимов прессформования. Отдельные части баланса практически не зависят от толщины формы. Ошибка при расчете не превышает 3,7%. Показано, что с помощью метода подобия результаты расчета можно распространить на случаи, когда параметры процесса прессформования отличны от расчетных. Л. Э.

26338. Определение алюминия в известково-натриевом стекле бесстружковым методом. Колобова К. К., Герасимова В. А., Науч.-техн. информ. бюл. Всес. н.-и. ин-та стекл. волокна, 1954, № 4, 16—20

Для определения Al в стекле бесстружковым методом проводились опыты с применением реактива стильбазо, быстро реагирующего с Al. Экспериментально были подобраны условия определения: кол-ва р-ра, кислотности и кол-ва буферного р-ра, кол-ва реактива стильбазо. Исследования показали, что наиболее отчетливая окраска получается при введении 4 капель 0,01%-ного р-ра стильбазо; в случае присутствия Al в кол-ве $> 1\%$ рекомендуется увеличить кол-во реактива. Указаны оптимальные условия и описана методика определения. Длительность одного определения 25—30 мин, точность определения Al вполне удовлетворяет требованиям произ-ва (разница между весовым и бесстружковым методом 0,02—0,07% для стекол разного состава). С. И.

26339. Окрашенность титановых стекол. Варгин В. В., Докл. АН СССР, 1955, **103**, № 1, 105—106

При введении в состав стекол TiO_2 они приобретают желтую окраску, интенсивность которой увеличивается с содержанием этого компонента. Установлено, что желтая окраска титансодержащих стекол (ТС) обусловлена наличием в них закиси железа, которая изменяет голубую окраску, сообщаемую силикатным стеклам TiO_2, на весьма интенсивную желтую. Резкое изменение спектрального поглощения закиси железа в ТС обусловлено, повидимому, большей поляризующей способностью иона Ti, что способствует переходу группы двухвалентного железа $[FeO_6]$, окрашивающей в голубой цвет, в группу $[FeO_4]$, окрашивающую в желтый цвет. Для получения в производственных условиях неокрашенных ТС необходимо применять сырьевые материалы, свободные по возможности от соединений железа, и проводить варку в окислительных условиях. С. И.

26340. Методы измерения степени обесцвечивания стекла. Кумар, Прасад (Methods for measurement of decolourization of glass. Kumar S., Prasad S. N.), J. Scient. and Industr. Res., 1955, **(B — C) 14**, № 2, B63 — B72 (англ.)

Спектрофотометрически измерялась степень обесцвечивания железосодержащих стекол перекисью марганца или смесью As_2O_3, $NaNO_3$, Se, Co_2O_3. Эта смесь дает лучшие результаты, чем MnO_2. Оптимальное потребное кол-во Se в сочетании с As_2O_3 (0,1%) и $NaNO_3$ (2%) для обесцвечивания стекла, содержащего 0,11% Fe_2O_3, составляет 3% от кол-ва Fe_2O_3. Когда кол-во Se берется меньше, то температурной обработкой можно получить удовлетворительные результаты по обесцвечиванию, при больших же кол-вах Se результаты получаются неудовлетворительными. Описанные методы определения степени обесцвечивания стекла рекомендуются для контроля качества стекла в произ-ве. С. Т.

26341. Ирризация. I. Бахтик (Irisování I. Bachtík Stanislav), Sklář a keramik, 1955, **5**, № 9, 195—197 (чеш.)

Ирризация стекла достигается действием паров солей металлов (особенно $SnCl_2$) либо обжигом наносимого слоя резинатов металлов, либо восстановлением на поверхности стекла солей металлов (особенно Cu и Ag). Для ирризации более пригодны стекла с низкой хим. стойкостью. Скорость протекания процесса тем выше, чем выше т-ра. При ирризации парами солей металлов применяются три вида процессов: 1) парами солей, 2) тонким туманом, 3) самоирризацией парами, выделяемыми самим изделием. Е. С.

26342. Исследование окрашивающих центров стекла. Ёкота (ガラスの着色中心の研究. 横田良助), 東芝レビュー, Тосиба рэбю, Toshiba Rev., 1954, 9, № 11, 1086—1096 (япон.; рез. англ.)

Исследовано обесцвечивание чистых щелочно-силикатных и борных стекол под действием рентгеновского облучения. Установлено существование кислородных дефектов структур, соседних щел. ионам, и дефектов щел. ионов, соседних кислороду, и что 1-е захватывают электрон, а 2-е образуют дырку. Показано, что стекла, приготовленные в окислительной, нейтр. или восстановительной атмосфере, отличаются по относительному числу дефектов и по пропусканию в УФ-области. В стеклах, которые содержат как щел., так и щел.-зем. ионы, число кислородных дефектов структуры соседних щел.-зем. ионам и дефектов щел.-зем. ионов соседних кислороду исчезающе мало по сравнению с соответствующими дефектами в области щел. ион — кислород. Распределение центров захвата в кварце и плавленом кварце изучено путем исследования термич,

люминесценции. Также установлено различие в структуре отожженного и закаленного стекла. Н. П.

26343. Новые достижения в медно-серебряном окрашивании натриевокальциевых стекол. Леви (New developments in copper-silver stains for soda-lime glass. Levi O. S.), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1955, **34**, № 4, 119—121 (англ.)

Описано исследование факторов, влияющих на желтую окраску обычных стекол под действием серебряных и медных солей. Комбинация медных, серебряных и цинковых солей с ионом хлора вызывает интенсивную окраску содо-известковых стекол в желтый, зеленый или красный цвет. Указаны относительные кол-ва красящих компонентов для получения того или иного цвета. Н. П.

26344. Золочение стекол. Вогринц (Die Herstellung von Goldspiegeln auf Glas. Wogrinz A.), Prakt. Chem., 1954, **5**, № 10, 230—231 (нем.)

Приведена рецептура приготовления солей Au, применяемых для золочения зеркал, бус и трубок, и дано краткое описание процесса золочения. С. И.

26345. Изучение при помощи электронного микроскопа процесса полировки стекла. Брюхе, Поппа (Elektronenmikroskopische Studie zum Polieren von Glas. Bruche Ernst, Poppa Helmut), Silikattechnik, 1955, **6**, № 9, 378—384 (нем.)

Посредством электронного микроскопа изучались явления пластич. деформации при «оптич.» (окись Zr со смолой) и «технич.» (крокус с войлоком) полировке стекла, а также при полировке металлов. При переходе к очень малым электронномикроскопич. величинам фактически исчезает различие между пластич. свойствами стекла и металлов, так как при этом имеют место давления, измеряемые тысячами атмосфер; так, напр., алмазный карандаш с диаметром острия 0,8 μ, оказывает на стекло давл. $\sim$ 5000 *кг/см²*, что соответствует порядку прочности хим. связи в стекле; при этом стекло ведет себя как пластичный материал аналогично металлу. Это подтверждается также электронномикроскопич. снимками стекла и металла на различных стадиях шлифовки и полировки. Разработанная советскими учеными (Гребенщиков, Качалов) хим. теория полировки стекла согласуется с механич. представлениями Рэлея — Бейльби о пластичном поверхностном слое в полируемом стекле; обе точки зрения представляются необходимыми для получения полной картины процесса полировки. С. И.

26346. Опасиметрия и другие методы испытания поверхности шлифованного стекла. Буржо (L'opacimétrie et les méthodes d'examen des surfaces de verre douci. Bourgeaux), Silicates industr., 1955, 20, № 2, 66—72, № 3, 106—110 (франц.)

Опасиметрический метод испытания поверхности шлифованного стекла основан на получении точного отпечатка профиля поверхности и последующего фотометрирования этого отпечатка. На шлифованную поверхность стекла, отполированного с противоположной стороны, наносится в нагретом состоянии непрозрачный термопластичный стеклообразный материал (напр. смола), на который накладывается покровное стекло. По изменению степени помутнения слоя смолы, заключенной между покровным стеклом и шлифованной поверхностью, можно судить о профиле последней, если известна зависимость светопоглощения от толщины стекла. Для получения диаграммы помутнения приготовленный таким образом образец освещают и увеличенное в 100 раз изображение отбрасывают на экран, перед которым помещают фотоэлемент с регистрирующим фотометром; впадины и выпуклости на шлифованной поверхности дают различные оттенки серого цвета, соответствующие изменению толщины слоя смолы. Дан краткий обзор применяемых методов испытания шлифованной поверхности стекла (метод Престона, метод Френча и Рэлея, метод определения износа на микромашине, метод Ланге). Показано, что каждый из этих методов, взятый в отдельности, не дает точных сведений об изменении поверхности стекла при процессах его шлифовки и полировки. Применение опасиметрич. метода в сочетании с методом Ланге (основанным на измерении кол-ва света, отраженного от поверхности стекла) позволяет следить с практически достаточной степенью точности за процессом шлифовки стекла и установить систематич. производственный контроль этого процесса. С. И.

26347. Изображение температурно-временной зависимости явлений последействия у стекол и расчет температурного коэффициента свободного от последействия модуля упругости «остова»стекла. Рëттгер (Darstellung der Temperatur-Zeitabhängigkeit der Nachwirkungserscheinungen bei Gläsern und Berechnung des Temperaturkoeffizienten für den nachwirkungsfreien Elastizitätsmodul des «Glasgerüstes». Rötger Helmut), Silikattechnik, 1955, **6**, № 8, 326—331 (нем.)

Для описания температурной зависимости времени релаксации напряжений в стекле вводится новая величина R, «константа релаксации», не имеющая размерности; численное значение этой величины ($\sim$30—40) является характерным для данного сорта стекла. R показывает во сколько раз относительное изменение времени релаксации больше относительного изменения т-ры K°. Чем больше R, тем больше подвижность частиц при явлениях последействия. Приведены ф-лы для расчета R и дан пример их применения. В исследованной области т-р (от —180 до +220°) величина R остается практически постоянной, напр. для стекла 17Ш R = 40,5. Показана возможность эксперим. определения температурной зависимости модуля упругости «остова» стекла (не зависящего от времени нагружения). С. И.

26348. Исследование поверхностей излома опалового стекла с помощью электронного микроскопа. Керкхоф, Зелигер, Вестфаль (Elektronenmikroskopische Untersuchungen an Opakglasbruchflächen. Kerkhof Frank, Seeliger Robert, Westphal Walter), Glastechn. Ber., 1955, **28**, № 7, 262—264 (нем.)

Исследовались поверхности излома опалового стекла. Ставилась задача: выяснить, протекают ли в стекле при такого рода изломах какие-либо процессы пластич. характера. С поверхностей излома делались коллодиевые отпечатки, на которые направлялись затем под острым углом к их поверхности пары окиси W; обработанные таким образом отпечатки исследовались с помощью электронного микроскопа. В исследованном опаловом стекле имеются хаотически распределенные кристаллич. включения, состоящие главным образом, из NaF. Найдено, что диаметры этих включений лежат в пределах 0,1—1 μ, уменьшаясь при приближении к тем поверхностям стеклянного образца, которые наиболее быстро охлаждались в процессе отливки. Установлено, что средняя плотность распределения кристаллич. включений возрастает при приближении к быстро охлажд. поверхностям образца. Приведен график зависимости поверхностной плотности кристаллич. включений на поверхности излома от расстояния излома до быстро охлажд. поверхности образца. Из сделанных с помощью электронного микроскопа фотоснимков видно, что одна сторона излома является (с точностью до неровностей, размеры которых значительно меньше 1 μ, относимых за счет несовершенства коллодиевых отпечатков) точным слепком другой ее стороны. Таким образом обнаружено, что рассмотренные процессы

излома не сопровождаются никакими пластич. процессами. Л. Э.

26349. **Кристаллизационная способность стекол, полученных на основе белорусских глин.** **Конопелько И. А.,** Сб. научн. работ Белорус. политехн. ин-та, 1955, № 47, 54—58

Изучалась кристаллизационная способность стекол КСС, полученных на основе глин трех месторождений: «Вильковщина» (минский суглинок) — глина «М», «Поздняки» (полоцкая глина) — глина «П» и глина «В» Витебского комбината стройматериалов. Выбор составов производился из области промышленных стекол системы $CaO - Al_2O_3 - SiO_2$. Разработано 11 серий составов стекол. Изменение составов стекол каждой серии идет по пути снижения содержания CaO и увеличения SiO_2 и Na_2O. Шихты составлялись из глины, песка, мела и соды. Варка стекол проводилась в 50-*г* фарфоровых тиглях в электрич. печи. Максим. т-ра варки 1350° при выдержке в течение 1 часа. КСС изучалась по методу стабильного падения т-р. Максим. т-ра кристаллизации была 1200°. Установлено, что т-ра кристаллизации понижается при замене CaO на Na_2O и SiO_2, а также SiO_2 на Na_2O. КСС уменьшается с понижением содержания CaO и Al_2O_3 для большинства стекол. Наблюдается увеличение КСС с содержанием Al_2O_3 выше 14%. Разработаны составы стекол, пригодных для произ-ва стеклоизделий машинной выработки и для литых и прессованных стеклоизделий. В. М.

26350. **Опыт получения стекол из белорусских легкоплавких глин.** **Жунина Л. А.,** Сб. науч. работ Белорус. политехн. ин-та, 1955, № 47, 36—46

Исследовалась возможность применения легкоплавких украинских спондиловых глин для выработки труб, стеклянной тары, минер. ваты, марблита, облицовочных плиток, пеностекла и других изделий. Опыты проводились с глиной месторождения «Пересеки» Каменецкого района Брестской области. Из этой глины с различными добавками были сварены пробные стекла. Составы стекол выбирались на основании тройных диаграмм. Во всех пробах стекол исследовались хим. устойчивость, уд. вес и кристаллизационная способность. Наилучшим стеклом, удовлетворяющим технологич. требованиям варки и выработки, является стекло № 6, содержащее 90% глины и 10% Na_2O, который вводился через Na_2CO_3. Приводится следующий состав стекла № 6 (в %): SiO_2 49,85, $Al_2O_3 + TiO_2$ 14,20, Fe_2O_3 9,19, CaO 10,42, MgO 3,82, $Na_2O + K_2O$ 12,52. Стекло черного цвета, излом ровный, включений нет. Стекло удовлетворительно отливается в формы и выдувается. Полностью проварено. По хим. устойчивости стекло относится к устойчивым, по уд. весу оно может быть отнесено к категории промышленных стекол. Опасным для кристаллизации стекол является интервал 900—1000°, который не опасен для стекол, вырабатываемых методом прессования и отливки, так как т-ра выработки для большинства промышленных стекол составляет 1150—1200°. В. М.

26351. **Влияние окиси бора на свойства стекла.—** (Influence of boric oxide.—), Glass Ind., 1955, **36,** № 1, 35—36, 52 (англ.) См. также РЖХим, 1955, 19394.

26352. **Кристаллизация натрий-кальций-магний-алюмо-боросиликатных стекол.** **Охотин М. В., Левина Р. С.,** Науч.-техн. информ. бюл. Всес. н.-и. ин-та стекла, 1954, № 11—12, 11—14

Приводится исследование скорости кристаллизации 47 составов боросиликатных стекол с целью выяснения влияния B_2O_3 на свойства алюмо-магнезиальных стекол. В большинстве разобранных случаев введение B_2O_3 вместо SiO_2 и CaO понижает скорость кристаллизации, а вместо Al_2O_3 и Na_2O — повышает. Некоторые составы рекомендуются к применению в промышленных условиях. М. С.

26353. **Производство оптического стекла для кинофотообъективов.** **Еккель** (Die Optik in der Kinotechnik. Vom Rohglas zum Qualitätsobjektiv. Jaeckel Georg), Kino-Technik (Berlin), 1955, **9,** № 8, 270—273 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Популярная статья о произ-ве оптич. стекла. С. И.

26354. **Опытные плавки теллуровых стекол.** **Шпрингер** (Glas-Schmelzversuche mit Tellur. Springer L.), Sprechsaal Keramik-Glas-Email, 1955, **88,** № 9, 192—193 (нем.)

Опытные плавки в сильно восстановительной атмосфере показали, что теллуровые стекла получаются окрашенными только в интенсивный коричнево-серый цвет. Не удалось воспроизвести розалиновой и ярко-коралловой окрасок. Теллур не может применяться для обесцвечивания стекол, так как он не дает дополнительной окраски к зеленому цвету, получаемому от железа. С. И.

26355. **Об испытании прочности стеклянных бутылок на внутреннее давление.** **Ленерт** (Zum Innendruckprüfverfahren von Flaschen. Lehnert Lothar H.), Glastechn. Ber., 1955, **28,** № 7, 259—262 (нем.)

Изложены результаты испытаний прочности стеклянных бутылок на внутреннее давление. Прочность бутылок испытывалась 2 методами: 1) при нагружении постоянным давлением в течение различных промежутков времени; 2) при возрастающих с различными скоростями давлениях. При применении 2-го метода установлено, что прочность бутылок очень мало зависит от скорости роста давления. Существенная зависимость от этой скорости наблюдается лишь для неправильно отформованных бутылок. Указано, что наиболее надежным и рациональным способом проверки прочности легких бутылок на давление изнутри является испытание постоянным давлением в течение 1 мин. Л. Э.

26356. **Испытание полых изделий, в особенности бутылок, на температуроустойчивость и сопротивление внутреннему давлению.** **Ленерт** (Prüfung von Hohlgläsern, insbesondere Flaschen auf Temperaturwechselbeständigkeit und Innendruckfestigkeit. Lehnert L. H.), Arch. techn. Messen, 1955, № 231, 85—86 (нем.)

Описаны стандартные условия испытания на устойчивость к смене т-р и на внутреннее гидростатич. давление бутылок и других полых изделий из стекла. С. И.

26357. **Спектрохимические исследования римских оконных стекол.** **Хан-Вейнхеймер** (Über spektrochemische Untersuchungen an römischen Fenstergläsern. Hahn-Weinheimer Paula), Glastechn. Ber., 1954, **27,** № 12, 459—464 (нем.)

Методом спектрохим. анализа исследовались 44 состава римского оконного стекла I—III вв. н. э. в целях определения их состава, способа произ-ва и характера применявшихся сырьевых материалов, содержание которых установлено (в %): P_2O_5 0,11—1,0, SnO_2 0—0,14, Sb_2O_3 0—0,40, PbO 0—1,0, CuO 0—0,01. Автор приходит к выводу, что для римских стекол применялись сильно загрязненные сырьевые материалы. С. И.

26358. **Производство листового стекла.** **Коваль** (Flat glass manufacture. Kowal Leo B.), J. Canad. Ceram. Soc., 1955, **24,** 89—93 (англ.)

Описаны основные методы произ-ва листового стекла. Н. П.

26359. **Влияние окиси алюминия на свойства технических стекол.** **Льгота** (Vliv kysličníku hlinitého na vlastnosti technických skel. Lhota Mirko), Sklář a keramik, 1954, **4,** № 8, 220—221 (чеш.)

На основании анализа литературных данных сделаны выводы о влиянии окиси алюминия на структуру технич. стекла. Библ. 48 назв. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 29501. Е. С.

26360. Производство стеклянных облицовочных плиток. Хельм (Herstellung von Verblendplatten aus Glas. Helm Georg), Glas-Email-Keramo-Technik, 1954, 5, № 12, 433—437 (нем.; рез. англ., франц.)

При произ-ве стеклянных плиток для облицовки стен или для покрытия полов чрезвычайно важно предусмотреть возможность прочного закрепления их на вяжущем материале. Это может быть достигнуто двумя способами: получением шероховатой поверхности с тыльной стороны плитки в процессе ее отливки или прессования; изготовлением плиток с вырезами или выступами, напр. вроде «ласточкина хвоста». Приводится обзор патентов о способах изготовления облицовочных плиток. С. И.

26361. Влияние состава строительных растворов на величину напряжений, возникающих в стеклянных плитках, в процессе их совместной службы. Царицын М. А., Богданова Г. С., Тр. Всес. н.-и. ин-та стекла, 1955, вып. 35, 111—117

Установлено, что в растрескивании стеклянных облицовочных плиток, укрепленных на стенках, бо́льшую роль играют усадочные явления строительного р-ра, чем разница коэфф. расширения стекла и вяжущего. Рекомендованы строительные р-ры для крепления плиток 150×150, 150×300 и 200 ×300 *мм*, напр., портландцемент марки «300» 1 вес .ч., песок 3 вес. ч. Чем больше площадь плитки, тем большие напряжения могут возникнуть при креплении на стене. Толщина слоя вяжущего и способ его нанесения не влияют на величину напряжений в плитках. Н. П.

26362. Простое приспособление для изготовления стеклянных спиралей. Штимель, Биштян, Гёмёри (Jednoduchý prístroj na zhotovenie sklených špirál. Štimel' J., Bišt'an E., Gömöry I.), Chem. prûmysl, 1955, 5, № 7, 303 (чеш.)

Приспособление состоит из вращаемого мотором металлич. стержня, на который наматывается стеклянная нить, вытягиваемая из стеклянного разогреваемого горелкой стержня. Е. С.

26363. Стеклянные волокна с ориентированной молекулярной цепью. Голдстейн, Дейвис (Glass fibers with oriented chain molecules. Goldstein Martin, Davies T. H.), J. Amer. Ceram. Soc., 1955, 38, № 7, 223—226 (англ.)

Дан краткий обзор работ, подтверждающих и отрицающих наличие молекулярной ориентации в стеклянных волокнах, и изложена теория. Исследовались в поляризационном микроскопе стеклянные нити, вытянутые из следующих в-в: $NaBO_3$, $Ca(BO_2)_2$ и $Ca(SiO_3)_2$; кварц, борный ангидрид; стекло пирекс; «мягкое» стекло; метафосфаты Ca и Na; силикаты Na и K с отношением $M_2O : SiO_2 < 1$; смеси силикатов Na и K с отношением $(Na_2O + K_2O) : SiO_2 > 1$ и асбест. Из всех в-в заметная анизотропия установлена только у метафосфата Na и борного ангидрида; получены рентгенограммы анизотропных и изотропных волокон из этих материалов. Анизотропия волокон из метафосфата Na измерялась по методу Бекке с применением набора иммерсионных жидкостей с интервалами показателей преломления 0,004. Волокна с наибольшим двойным лучепреломлением имели показатели преломления 1,484 вдоль оси и 1,480 в перпендикулярном к ней направлении. При подборе соответствующей жидкости и определенной ориентации волокна, последнее становится почти невидимым. Анизотропия борного ангидрида не могла быть измерена вследствие быстрой кристаллизации на поверхности под действием влаги; судя по интерференционным цветам, можно было заключить, что двойное лучепреломление борного ангидрида такого же порядка, как и у метафосфата Na. Производилось также рентгеновское исследование ориентированных и неориентированных волокон. Авторы полагают, что проведенные ими опыты подтверждают наличие ориентированных молекулярных цепочек в стекле из метафосфата Na подобно тому, как это наблюдается у органич. волокон. Приведены соображения о причинах, препятствующих получению аналогичных результатов у силикатных стекол. Библ. 13 назв. С. И.

26364. Стеклянное волокно. Белявский, Завадзкий (Włokno szklane. Bielawski Zdzisław, Zawadzki Antoni), Przem. włokienniczy, 1954, 8, № 6, 190—198 (польск.)

См. РЖХим, 1954, 20567.

26365. Расслоение шихты в бункерных системах. Спейн (Segregation in batch handling and storage systems. Spain Richard W.), Ceramic Ind., 1955, 65, № 1, 67—68, 103—105 (англ.)

При ссыпании шихты (Ш) для варки стекла в бункера (Б) и из них в стеклоплавильные печи часто благодаря разнице в уд. весе, величине и форме частиц компонентов Ш происходит расслоение последних, и однородность Ш нарушается, что вредно отражается на варке стекла. Для поддержания однородности смеси рекомендуется: иметь более однородный зерновой состав Ш; регулировать скорость подачи Ш в Б, угол сброса Ш, подачу сечением выходного отверстия Б; устанавливать в Б вертикальные перегородки для более равномерного ссыпания Ш в печь. Отмечается, что увлажнение песка до 2—3% помогает его движению в Б, увлажнение > 6% ведет к комкованию Ш. С. Т.

26366. Исследование оптимальных условий получения брикетированной шихты в стекольной промышленности. Озерянец Л., Ревунец Ю., Михайловская О., Богуславская Е., Бондар Ю., Ярошенко Г., Сб. работ науч. студ. о-ва Львовск. политехн. ин-та, 1955, № 25, 88—91

Установлена возможность получения брикетов из сульфато-содовой шихты, содержащей ⩾ 20% сульфата натрия без применения жидкого стекла, для чего в тщательно перемешанную шихту вводится 4—10% влаги. С увеличением содержания Na_2SO_4 в шихте от 10 до 60% механич. прочность брикетов возрастает в 2,5 раза. С увеличением содержания влаги в шихте до 10% при уд. давлении в пределах 100—200 *кг/см²* механич. прочность брикетов возрастает значительно. Дальнейшее повышение давления значительного влияния не оказывает. Оптимальным уд. давлением брикетов из сульфато-содовой шихты, увлажненной до 6—8%, является 200 *кг/см²*. Такие брикеты обладают механич. прочностью, не уступающей прочности брикетов, полученных с применением жидкого стекла, и хорошо сохраняются в обычных условиях. В. З.

26367. Камера для разогревания прессформ. Евсютин С. Н., Стекло и керамика, 1955, № 10, 30

На Чернятинском стекольном з-де внедрена в произ-во камера для разогревания прессформ, представленная тремя чугунными подовыми секциями, уложенными на двух кирпичных столбах размером 500×1770 *мм*. Через секции проходит пламя горячего газа и нагревает их до 400—500°. Прессформы, поставленные на секции, нагреваются до необходимой т-ры за 10—15 мин. Г. М.

26368. Использование тепла, излучаемого неизолированным сводом ванной стекловаренной печи для повышения теплотехнического к. п. д. печной установки. Нёйман (Nutzbarmachung der vom nichtisolierten Gewölbe eines Glasschmelzofens abgegebenen Wärme zur Erhöhung des feuerungstechnischen Wirkungsgrades der Ofenanlage.

Neumann Johann), Sprechsaal Keramik-Glas-Email, 1954, **87**, № 15, 369—371 (нем.)

Приводятся расчет и конструкция рекуперативного устройства над неизолированным сводом стекловаренной печи, для подогрева воздуха, идущего на сжигание топлива в печном пространстве. В подобных устройствах за счет использования лучеиспускания свода нагревается поступающий в печь воздух до 80°, что дает 6% экономии топлива. М. С.

26369. Изменение принципа работы печей с протоком. Задорожная С. М., Стекло и керамика, 1955, № 8, 27—29

Приводится анализ работы стекловаренных ванных печей с протоком и указывается на отрицательную роль в эксплуатации протока обычной конструкции, при которой стекломасса отбирается снизу. Предлагается новое устройство протока, у которого отбор стекломассы происходит на середине глубины бассейна, и приводятся данные по эксплуатации печи с новым протоком. М. С.

26370. Теплоизоляция стекловаренных печей. Боркевич (Izolacja cieplna pieców azklareskich. Borkiewicz Jerzy), Szkło i ceramika, 1955, **6**, № 9, 194—197 (польск.)

Обзор современной практики теплоизоляции стекловаренных печей. Применяются следующие материалы в виде блоков и плиток: высокопористые огнеупорные или полуогнеупорные блоки, легкие бетоны и пеностекло, минер. шерсть с замазкой на жидком стекле (плитки и маты), порошок диатомита и трепела, вермикулит, пеношлак, пластмассы и т. д. Приводятся рецепты масс для уплотнения щелей в кладке печи. Е. С.

26371. Производственный контроль на стекольном заводе при помощи аппаратуры и микроскопа для наблюдения шлиров. Роте (Schlierengerät und Schlierenmikroskop für die glastechnische Betriebskontrolle. Rothe Wilhelm), Silikattechnik, 1955, **6**, № 4, 145—150, 164 (нем.)

Описаны различные методы прямого наблюдения шлиров в стекле и дан обзор применяемой для этой цели аппаратуры. Для заводского контроля качества стекла разработана аппаратура, представляющая собою видоизмененный прибор Теплера; наряду с этим контроль осуществляется при помощи шлир-микроскопа. Чувствительность такой аппаратуры вполне достаточна для практич. целей, несмотря на ее простоту. Она может применяться не только для обнаруживания шлиров, но также и для наблюдения других пороков стекла, в результате которых получаются небольшие или очень малые отклонения световых лучей. С. И.

26372. Цилиндрическая стекловаренная печь периодического действия. Полик Б. М., Шумилин С. И., Легкая пром-сть, 1955, № 4, 52—58

Описываются конструкция и метод работы цилиндрич. стекловаренной печи системы Шумилина. Печь (с регенераторами или рекуператорами) представляет собою установку, отапливаемую мазутом и состоящую из металлич. цилиндра (диам. 1,2 *м*, длина 2,25 *м*, площ. зеркала 3,0 *м*)³, который выложен огнеупором и имеет боковые отверстия для засыпки и выработки и осевые каналы для выхода пламени и газов. Цилиндр опирается на ролики, позволяющие его поворачивать. Цилиндрич. печь дала более высокие производственно-технич. показатели в сравнении с горшковыми печами. М. С.

26373. Стекловаренные печи и их работа. Спейн (Glass furnaces and how they operate. Spain Richard W.), Ceramic Ind., 1955, **65**, № 2, 71—74 (англ.)

Дано описание конструкции и работы двух типов регенеративных стекловаренных печей, применяемых в настоящее время при произ-ве тарного стекла. Н. П.

26374. Применение силиконов в стекольной промышленности. Махони (Silicones in the glass industry — a progress report. Mahoney T. J.), Glass Ind., 1955, **36**, № 6, 316—317 (англ.)

Обзор применения силиконов в стекольной пром-сти в виде водн. эмульсий, водорастворимых масел и восков. С. И.

26375. Расчет энергии активации ионной проводимости в кварцевых стеклах классическими методами. Андерсон, Стюарт (Calculation of activation energy of ionic conductivity in silica glasses by classical methods. Anderson O. L., Stuart D. A.), J. Amer. Ceram. Soc., 1954, **37**, № 12, 573—580 (англ.)

Предлагается метод для расчета энергии активации ионной проводимости в кварцевых стеклах при низких т-рах. Этот метод развит исходя из классич. представлений, лежащих в основе теории ионных кристаллов и теории упругости. Выведенное ур-ние включает радиус и валентность модифицирующего иона, постоянную решетки стекла, электронный заряд, модуль среза и три произвольных параметра. Два из этих параметров имеют отношение к геометрии решетки кварца и точно определяются из диффузии газов в данном стекле. Третий параметр приблизительно равен диэлектрич. постоянной. Теоретич. расчеты сравнены с эксперим. данными по 140 составам стекол. Н. П.

26376. Термическое расширение стеклообразного кварца. Смит (Thermal expansion of vitreous silica. Smyth Harold T.), J. Amer. Ceram. Soc., 1955, **38**, № 4, 140—141 (англ.)

Термическое расширение стеклообразного кварца является отрицательным при низких т-рах. Показано, что отрицательное расширение может быть объяснено поперечными колебаниями атомов кислорода. Частота этих колебаний является следствием структуры стеклообразного кварца и. уменьшаясь при охлаждении, вызывает отрицательное расширение. Н. П.

26377. Опыт применения кварцевых брусьев на стекольном заводе «Кавальер». Вольф (Zkušenosti s křemennými bloky ve Sklárnách Kavalier. Volf Miloš B.), Sklář a keramik, 1955, **5**, № 8, 184—186 (чеш.)

Кварцевые брусья применяются для плавки боросиликатных стекол, для устройства выработочной части ванных печей непрерывного действия, они более чем динас пригодны для устьев горелок ванных печей; обладают плохой термич. стойкостью. Е. С.

26378. Технология, свойства и области применения пеностекла. Китайгородский И. И., Тр. III конференции по тепловой изоляции, М.—Л., Госэнергоиздат, 1954, 38—48

Приведено изложение доклада на конференции по тепловой изоляции. Описаны физ.-хим. свойства и строение пеностекла. Указаны способы получения пеностекла из легкоплавких глин и с применением горных пород. Дана технология промышленного произ-ва пеностекла и перечислены области его применения. Н. П.

26379. Пеностекло идет на облицовку.— (Foamglas puts on a face.—), Amer. Glass Rev., 1955, **74**, № 11, 10—12 (англ.)

Указано на главное применение пеностекла в качестве теплоизолятора. За последнее время налажено произ-во пеностекла, имеющего белую керамич. поверхность, толщиной ∼ 20 *мм*. Такое пеностекло объединяет в одну операцию тепловую изоляцию и отделку помещения. Производятся офактуренные пеностекол-

ные плиты размером 450×550 *мм* и толщиной 50—75 *мм*. Операция офактуривания и получения пеностекла производится одновременно путем спекания при т-ре ~ 930° и последующего отжига в течение 12—14 час. Даны примеры использования пеностекла в строительстве складов, резервуаров горючего, жилищ и т. п. Н. П.

26380. Глазури восстановительного обжига. Ленхёйзер (Reduktionsglasuren. Lehnhäuser W.), Euro-Ceramic, 1955, 5, № 6, 151—153 (нем., рез. англ., франц.)

Глазури подразделяются на люстровые, селадоновые и китайские красные. Люстровые глазури могут получаться двумя различными путями. Напр., к 10 *кг* прозрачной или окрашенной глазури добавляется 20—30 *г* AgCl или $AgNO_3$. Компоненты тщательно смешиваются в шаровой мельнице. Покрытые глазурью изделия обжигаются в окислительной атмосфере и при охлаждении до 600—750°, когда глазурь становится вязкой, ее восстанавливают, вводя в муфель через каждые 5 мин. гудрон, масло или нафталин. Красивые люстровые эффекты дают соли Co, Mn, Cu, Fe, Wi, Ag. Ввод ZnO в глазури всегда действует благоприятно. Наиболее легко поддаются восстановлению свинцовые глазури с содержанием бора и щелочей. Безборные и не содержащие щелочей свинцовые глазури, применяемые преимущественно для печных кафелей, являются трудно восстанавливаемыми. Люстровые глазури можно получать, используя органич. соединения металлов. Селадоновые глазури различных зеленоватых оттенков являются бессвинцовыми с содержанием 0,3—0,9% Cr_2O_3 и 0,15—0,4% Fe_2O_3 с т-рой обжига в пределах 1230—1300°. Добавление небольших кол-в TiO_2 и NiO придает этим глазурям более светлый и приятный тон. Селадоновую окраску изделий можно получать также погружая утильные изделия в р-ры солей Fe, Ni, Cr, Cu, Sn, Ti с последующим покрытием их обыкновенной глазурью. Восстановление производится при 900°. Красная окраска китайских глазурей обязана коллоидальной Cu, образующейся при восстановлении зеленых содержащих Cu глазурей. Для образования этой глазури имеет значение следующая р-ция: $SnO + Cu_2O = 2Cu + SnO_2$). Приводится следующий примерный состав красной глазури на т-ру 1230—1250°: 75 вес. ч. глазури для мягкого фарфора с содержанием 0,3 CuO, 1,2 SnO_2, 22,0 баритовой глазури, 1,5 каолина. Эта глазурь, начиная с красного каления, обжигается попеременно в окислительной и восстановительной средах по 15 мин. Необходимо быстрое охлаждение с 1000°. Описываются и другие способы получения красных медных глазурей; окунанием обычных глазурованных изделий в суспензию глины с растворимой медной солью с последующим нагревом изделия до 600—700° и затем восстановлением в течение 8—10 мин. углем, гудроном или нафталином. Интересно получение этой окраски и в окислительной среде при вводе в состав глазури 0,25—5% Si или 1—5 *г* на 100 *г* глазури SiC. Отмечается, что присутствие Li_2O в этих глазурях благоприятствует развитию красной окраски. С. Т.

26381. Изучение образования соляной глазури. Фогель (Studien über die Bildung der Salzglasur. Vogel Hansheinz), Keram. Z., 1955, 7, № 6, 273—275 (нем.)

Соляная глазурь (СГ) образуется путем забрасывания в конце обжига в топку крупнозернистой поваренной соли. Пары Na_2O с глиноземом и кремнеземом черепка образуют стекло СГ. При изучении влияния поваренной соли и паров воды на отдельные компоненты черепка установлено, что из различных модификаций кремнезема лучше всего вступает в р-цию кварц, затем кварцевое стекло и тридимит. С повышением дисперсности кварца интенсивность р-ции возрастает. Р-ция с глиноземом ускоряется по мере образования HCl и длительности ее воздействия, но она значительно менее интенсивна, чем с кварцем. Метакаолин благодаря развитой поверхности реагирует значительно интенсивнее глинозема. Полевой шпат энергично реагирует до своего плавления (1150—1200°), после чего вследствие сокращения поверхности р-ция замедляется. Для образования глазури имеют значение отношение $Al_2O_3 : SiO_2$ и т-ра обжига. Так при 1300° для образования СГ необходимо $Al_2O_3 : SiO_2 = 1 : 3,5$, при 1200° 1 : 5,5, а при 1000° образование глазури идет в весьма малой степени. Присутствие в глинах растворимых Ca- и Mg-солей затрудняет образование глазури. СГ должна лежать на изделиях слоем не превышающим 25 μ. В более толстых слоях глазурь растрескивается. Забрасывание соли в топку производится в 2—5 приемов. Для снижения т-ры образования СГ добавляют в последний заброс соли 5—10% буры. С. Г.

26382. Развитие прозрачных бессвинцовых борных глазурей на SK05a до 03a. Цильке (Entwicklung transparenter bleifreier Borglasuren für SK05a bis 03a. Zielke Gottfried), Sprechsaal Keramik-Glas-Email, 1955, 88, № 20, 444—447 (нем.)

Обзор работ Зегера, Кремера, Пукаля по получению бессвинцовых глазурей. Отмечается, что лучшими заменителями PbO являются бораты (лучший из них борат Ca). Далее дается элементарный разбор свойств основных сырых материалов, применяемых в произ-ве бессвинцовых фаянсовых глазурей. С. Т.

26383. Механизация глазурования. Верба (Mechanization in glazing. Verba R. J.), Ceramic Ind., 1955, 64, № 6, 83—85 (англ.)

Обзорная статья о преимуществах и недостатках следующих способов глазурования: окунания в глазурную суспензию, поливания глазурью на конвейере (плитки), наполнения изделий с последующим выливанием, распыливания и, наконец, электростатич. распыления. Последний способ дает наиболее ровное покрытие, но он требует применения поля высокого напряжения (80—120 *кв*), что создает опасность для работающих. С. Т.

26384. Земляные глазури. Шпет (Lehmglasuren. Speth Karl), Keram. Z., 1955, 7, № 6, 289 (нем.)

Земляные глазури на основе легкоплавких глин могут быть прозрачными и кроющими с желтоватыми, красно- и темнокоричневыми окрасками. Преимуществами их являются — низкая стоимость, большой интервал обжига, стойкость ко всем к-там (исключая плавиковую), малая склонность к образованию трещин. Приводятся различные сотавы земляных глазурей на т-ру обжига в пределах 1000—1280°. С. Т.

26385. Глазури и краски. Новые исследования и опыты за границей. — (Glasur und Farbe. Neuere Untersuchungen und Versuche im Auslanb —), Keram. Z., 1955, 7, № 8, 385—386 (нем.)

Обзор американских работ в области глазурей и красок за период 1950—1954 гг.

26386. Материалы к изучению естественных «земляных» ангобов. Альвизе (Contribution à l'étude intrinsèque des engobes naturels, du type sigille. Alviset L.), Bull. Soc. franc. céram., 1955, № 27, 29—39 (франц.; рез. англ., нем.)

Опробованы 25 красно-жгущихся глин из различных районов Франции, 13 из них в качестве ангобов дали удовлетворительные результаты; они имеют в своем составе высокое содержание глинозема, щел. плавней, окиси Fe и отсутствие или очень малое кол-во извести или магнезии. Белые глины не давали блестящих с люстровым оттенком ангобов, которые являются характерными на древних изделиях. Ангобы изготовлялись седиментацией или центрифугированием, пос-

леднии способ давал лучшее качество, особенно в отношении блеска. Для центрифугирования применялась суперцентрифуга Шарпля. На фотоснимках видно, что центрифугированный ангоб не показывает видимых включений кварца. Блеск ангоба видимо обязан главным образом тонине частиц и т-ре обжига. Он наиболее хорошо развивается в пределах т-р 900—1050°. Более высокие т-ры обжига разрушают этот блеск. Слой наносимого «земляного» ангоба по сравнению с обычным керамич. ангобом является очень тонким в пределах всего 5μ. С. Т.

26387. **Проектирование керамической декалькомании. Чайковский** (Projektowanie kalki ceramicznej. Czajkowski W.), Szkło i ceram., 1953, 4, № 5, 5—6 (польск.)

Рисунок печатается на бумаге, покрытой слоем спец. эмульсии, литографским путем керамич. красками. Тематика рисунка должна оправдываться массовостью выпуска продукции, в основном ограничиваясь растительным орнаментом (цветы), комбинируемым с другими декоративными элементами (цветными или золотыми) Рисунок должен быть увязан с размерами и назначением изделий и с изучением спроса потребителя. При выборе сюжетов и цветов надлежит руководствоваться возможностью их воспроизведения керамич. красками при данных условиях и т-рах обжига. Следует избегать больших площадей одной краски, дающих при пережоге темные пятна, и тонких длинных линий, часто остающихся не перенесенными с бумаги. Е. С.

26388. **Исследование шпинельных пигментов. Ямагути, Танабэ, Томиура** (スピネル顔料に關する研究. 山口悟郎, 田邊漠, 富浦煌詞), 窯業協會誌, Ёгё кёкайси, J. Ceram. Assoc. Japan, 1954, **62**, № 693, 191—196 (япон.)

Были приготовлены пигменты следующих групп и составов: синие CoO — MgO — Al_2O_3, CoO — NiO — MgO — Al_2O_3, NiO — Al_2O_3; коричневые CuO — Al_2O_3; зеленые CoO — MgO — $2Cr_2O_3$, CoO — ZnO — $2Cr_2O_3$, CoO — 3MgO — $2Cr_2O_3$ — $2Al_2O_3$; синие NiO— MgO — CoO — SnO_2; зеленые NiO — CoO — ZnO — SnO_2; розовые ZnO — Cr_2O_3 — Al_2O_3; коричневые MgO — Cr_2O_3 — Al_2O_3. В последних четырех группах содержание MgO непостоянное. Коричневый CuO — Al_2O_3 при 1750° становится синим при 1100° вследствие потери структуры шпинели. И. З.

26389. **Металлизация стекла, фарфора и тому подобных материалов в высоком вакууме. Кальперс** (Das Metallisieren von Glas, Porzellan u. dgl. im Hochvakuum. Kalpers H.), Sprechsaal Keramik-Glass-Email, 1955, **88**, № 6, 112—113 (нем.)

Путем испарения в высоком вакууме можно металлизировать непроводящие ток материалы: стекло, фарфор, пластмассы и др., наравне с металлами. Основными преимуществами этого процесса являются полное покрытие поверхности и полное ее воспроизведение, точно регулируемая толщина покрытия и очень малый расход металла. Испарять в вакууме можно различные металлы: Cu, Al, Ag, Au и др. Путем металлизации можно получать металлич. проводящие пленки на непроводниках. Имеются установки различных размеров для металлизации: с диаметром и длиной вакуумного пространства 300—2000 *мм*; размеры установок от 650×1600×1350 до 7000×3800×2600 *мм*, площади покрытия 0,12—19 $м^2$, мощность 3—40 *квт*. Важнейшие операции при металлизации в высоком вакууме: очистка изделия, форвакуумная откачка, прогрев изделия электрич. газовым разрядом и испарение металла в высоком вакууме. Кратко описана работа установки для металлизации. С. И.

26390. **Стекловидное эмалирование в Швеции, Дании и Финляндии. Грей** (Vitreous enamelling in Sweden, Denmark and Finland. Gray J. H.), Foundry Trade J., 1953, **95**, № 1945, 725—729 (англ.)

Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1954, 31238.

26391. **Эмалированные стеклянные плитки. Царицын М. А., Прошкина А. И.**, Тр. Всес. н.-и. ин-та стекла, 1955, № 35, 118—123

Из отходов, получаемых при резке стекла, можно изготовлять декоративные плитки для облицовки стен. Наибольшей степенью глушения обладают Ti-эмали. Приведены коэфф. преломления глушителей, разность в показателях преломления глушителя и стекла для отдельных видов глушителей (SnO_2, Sb_2O_5, ZrO_2, NaF, CaF_2, TiO_2), а также показана зависимость коэфф. отражения от толщины слоя эмалей; у Ti-эмали он составляет 80% при толщине слоя 0,15—0,20 *мм*. Проведены опытные варки Ti-эмалей, подбор которых по их составу производился для облицовочных стеклянных плиток. Лучшей степенью глушения обладают Ti-эмали, содержащие ZnO и борный ангидрид. С. И.

26392. **Влияние содержания кислорода в процессе обжига на сцепление стекловидных покрытий с железом. Юбанкс, Мур** (Effect of oxygen content of furnace atmosphere on adherence of vitreous coatings to iron. Eubanks A. G., Moore D. G.), J. Amer. Ceram. Soc., 1955, **38**, № 7, 226—230 (англ.)

Серия грунтовых эмалей одного и того же состава, но с различным содержанием окиси Co (I) обжигалась в газовой среде, содержавшей различные кол-ва O_2. Изучалось влияние содержания O_2 в печи на сцепление эмали с железом. При уменьшении содержания O_2 для получения оптимального сцепления требовалось увеличение содержания в эмали I. Грунтовые эмали с содержанием 3,2% или более I показывали слабое сцепление при конц-иях O_2 меньших, чем 0,02 мол. %. Найдено соотношение между сцеплением и шероховатостью поверхности металла. С. Т.

26393. **Об испытании на термостойкость покрывных эмалей на эмалированных изделиях. Франке** (Ein Beitrag zum Ermitteln der Temperaturwechselfestigkeit des Deckemails emaillierter Gegenstände. Franke Ernst A.), Sprechsaal, Keramik, Glas, Email, 1955, **88**, № 17, 371—373 (нем.)

Переменные термич. воздействия на покровную эмаль вызывают в ней напряжения, которые приводят к образованию трещин и отколов эмали. Обычное испытание на термостойкость попеременным нагреванием изделий в течение 10 мин. при 50, 60, 70, 80, 90 и 100° и быстрое окунание в воду (20°) продолжается ∼ 2 час. Для ускорения процесса испытания предлагается исходить из пробных эмалированных пластинок, нагрев которых производится или на электроплитках или в электропечах с последующим обливанием их водой (т-ра 20 или 0°). С. Т.

26394. **Последние достижения в технологии нанесения фарфоровидных эмалей на сталь в США. Хоммел** (Recent developments in the technology of porcelain enamelling on steel in the United States of America. Hommel Ernest M.), Sheet Metal Ind., 1955, **32**, № 339, 531—536 (англ.)

Обзорная статья о достижениях в эмалировочной пром-сти за последние 20 лет. С. Г.

26395. **Высокотемпературные покрытия отражают тепло.**— (High temperature coatings beat the heat.—), Ceramic Ind., 1955, **64**, № 6, 98—99 (англ.)

Обзорная статья о различных областях применения высокотемпературных покрытий, в частности металлокерамич. покрытий, которые можно одинаково наносить как на толстые, так и на тонкие изделия при значительном упрощении подготовки поверхности, ограничиваясь лишь простым ее обезжириванием. С. Т.

26396. Фарфоровидные эмали для алюминия. Мюллер (Porcelain enamels for aluminum. Mueller James I.), Trend Engng Univ. Wash., 1955, 7, № 2, 21—24 (англ.)

Показана возможность получения бессвинцовых покрытий для промышленного алюминия. Приводятся 16 составов эмалей и результаты их испытаний. В. Р.

26397. Металлокерамика — новые высокотемпературные материалы. Стейниц (Cermets — new high-temperature materials. Steinitz Robert), Jet Propuls., 1955, 25, № 7, 326—330 (англ.)

Обзор современных металлокерамич. материалов, их свойств и методов изготовления. Библ. 15 назв. С. Т.

26398. Оптический метод измерения напряжений в спаях стекла с металлом при высоких температурах. Херман (Optische Spannungsmessungen an Glas-Metall-Verbindungen bei höheren Temperaturen. Herrman Horst), Z. angew. Phys., 1955, 7, № 4, 174—176 (нем.)

Разработана аппаратура для измерения напряжений в стекле при т-рах до 600°, состоящая из небольшой электропечи и нормального поляризационного микроскопа, преимуществами которого по сравнению с оптич. скамьей являются короткий ход лучей, большее увеличение и большее удобство обслуживания. Выравнивание т-ры в печи осуществляется при помощи толстостенной никелевой трубы. Для спайки стекла с металлом очень важно выдерживать правильную т-ру удаления напряжений, т. е. т-ру, при которой напряжения в стекле исчезают в течение ~ 15 мин. Приведены результаты, полученные при работе указанной аппаратуры. С. И.

26399. Новый герметически плотный спай алюминия с керамикой. Хьюм (New aluminumceramic bond produces hermetic seal. Hume George W.), Mater. and Methods, 1955, 41, № 4, 110—111 (англ.)

Некоторые керамич. материалы характеризуются свойством диэлектриков и для эффективного использования их в электрич. пром-сти должен быть обеспечен герметически плотный спай с металлом. Лабор. исследования показали, что методом сплавления при высоких т-рах может быть достигнут герметически плотный спай керамич. материала с Al и его сплавами. Для этого процесса используются водородные соединения Ti или Zr. Описывается техника процесса образования спая Al с керамикой. Испытания показали удовлетворительные результаты. П. З.

26400. Улучшенный способ наложения металлокерамики.— (Improved method for applying cermets.—), Air Condit., Heat. and Ventilat., 1955, 52, № 8, 8—11 (англ.)

Порошкообразная смесь Cr-B-Ni соединяется с керамич. фриттой и наносится вместо горячего распыливания обычным способом. Установлено, что в процессе обжига керамич. фаза мигрирует к поверхности, давая ровное стекловидное покрытие независимо от ее колич. содержания в смеси. Обжиг в воздушной среде дает удовлетворительный результат. Для защиты Mo-легированных сталей необходима среда с низким содержанием кислорода. Для нанесения не требуется особой подготовки поверхности металла; достаточно лишь ее обезжирить. Удовлетворительные покрытия получаются и на гладкой поверхности. Покрытие с хорошим слоем Cr-B-Ni получено из смеси M-60, состоящей (в вес. ч.) из: фритты 10, металлокерамич. порошка 90 и глины 5. Смесь M-60 при однократном нанесении дает слой 100—200 μ. Для большей толщины слоя рекомендуется многократное нанесение. Для тонких слоев необходим тонкий помол смеси. С. Т.

26401. Расчет состава керамических масс. Вендлер (Výpočet keramických hmot. Wendler L.), Sklář a keramik, 1954, 4, № 4, 90—91 (чеш.)

Расчет производится путем составления системы ур-ний для заданного состава массы, исходя из рационального состава исходного сырья. Е. С.

26402. Электрофарфор. Новые методы, улучшившие качество продукции, получение спекшегося черепка. Додж (Electrical porcelain. Dodge R. W.), Ceramic Ind., 1955, 65, № 2, 96—97 (англ.)

26403. Электрокерамика, стекло и органические пластические материалы. Богородицкий Н. М., Муляр П. А., Электричество, 1955, № 10, 35—39

Обзор различных органич. и неорганич. изоляционных материалов. С. Т.

26404. Влияние отклонений от стехиометрического отношения на диэлектрические свойства титаната бария. Новосильцев Н. С., Ходаков А. Л., Шульман М. С., Тр. н.-и. физ.-матем. ин-та Ростовск.-н/Д ун-та, 1955, 27, № 6, 9—24

Исследованы диэлектрич. параметры керамики $BaTiO_3$ в зависимости от отклонений от стехиометрич. отношения BaO к TiO_2 в пределах 1,024—0,940. Обнаружено, что большинство параметров существенно зависит от состава (за исключением т-ры Кюри, частотного хода ε), чем и объясняются расхождения в результатах исследования титаната Ba различными авторами. Применение х.ч. материалов для приготовления $BaTiO_3$ затрудняется плохой спекаемостью образцов. Наличие примесей улучшает спекаемость, но нарушает стехиометрич. отношение. Установлено, что в полях высокой частоты до напряженностей порядка 0,5 *кв/см* диэлектрич. проницаемость и ее температурный ход практически не зависят от напряженности поля. На частоте 50 *гц* ε и ее температурный ход в сегнетоэлектрич. области значительно зависят от градиента поля, причем эта зависимость наиболее резко выражена в полях до 5,0 *кв/см*. В полях до 6 *кв/см* для всех составов искажения формы кривой, вызванные нелинейностью, не наблюдаются. При напряженности поля порядка 20 *кв/см* клирфактор достигает 20%. После наложения сильного поля промышленной частоты ε и tg δ, измеренные на высокой частоте, возрастают на 4—8%. Этот эффект последействия и время его релаксации зависят от состава. А. Ф.

26405. Применение титанатов. Часть III. Рафнер (Titanates in use. Part III. Ruffner Larry J.), Ceramic Ind., 1955, 64, № 2, 70, 72 (англ.)

Указывается на широкое применение титанатов для изготовления конденсаторов разнообразной конструкции и для пьезоэлектрич. устройств. Часть II см. РЖХим, 1955, 37868. Г. М.

26406. Титанат бария и другие керамические сегнетоэлектрики. I. Введение. Мак-Куорри (Barium titanate and other ceramic ferroelectrics: I. Introduction. McQuarrie Malcolm), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1955, 34, № 6, 169—172 (англ.)

Обзорная статья. Библ. 25 назв. В. Р.

26407. Использование в высокочастотной технике материалов, обладающих магнитными свойствами. Ферриты. Иида (高周波用磁性材料フェライト. 飯田修一), 金属, Киндзоку, Metals, 1955, 25, № 1, 42—46 (япон.)

Сообщаются данные о получении, свойствах и применении в широком диапазоне частот (от 1 *кгц* до 10000 *Мгц*) ферритов (Ф) с хим. ф-лой MFe_2O_4 (где M — 2-, 3- или 4-валентный металл) и куб. структурой кристаллич. решетки. Одним из важных свойств Ф является их высокое уд. сопротивление, доходящее до 10^6 *ом·см*, вследствие чего им присущи чрезвычайно низкие потери на вихревые токи. Приведены основ-

ные этапы технологич. процесса произ-ва Ф. Рассматриваются процессы спекания керамич. порошков при высоких давлениях и т-ре свыше 1000°. К магнитно-мягким материалам относятся Ф, содержащие группы Cu-Zn, Mn-Zn и Ni-Zn. Приведены свойства магнитно-мягких Ф типа «феррокскуб». Рассмотрены формы ферритовых сердечников с зазорами, имеющих повышенную добротность *Q*. Для уменьшения ТК μ (температурный коэфф. магнитной проницаемости) ферритовый сердечник изготовлен из двух половин с зазором, уменьшающимся при нагреве и увеличивающимся при охлаждении, вследствие чего ТК μ Ф остается примерно постоянным. Рассмотрены условия получения петли гистерезиса прямоугольной формы у Ф с добавкой Ni. Указывается на возможность применения Ф в счетно-решающих машинах. В качестве магнитно-твердых Ф рассмотрено соединение с хим. ф-лой $Fe[Co_{0,75} \cdot Fe_{2,25}]O_4$, имеющее величину коэрцитивной силы $H_c = 1000$ *э* и остаточной индукции $B_r = 3000$ *гс*, а также Ф типа «ферроксдур» с ф-лами $BaFe_{18}O_{27}$ и $BaFe_{12}O_{19}$. Ф с добавками Co и Cr имеют $H_c = 3000$ *э* и $B_r = 1500$ *гс*. Магнитно-твердые Ф с размерами частиц порядка 1 μ применяются в звукозаписи, телевидении и т. д. М. Л.

26408. Ферромагнитные ферриты. Лекроэль (Ferrites ferromagnetiques. Lescroël Y.), Cables et transm., 1953, **7**, № 4, 237—292 (франц.)

Обзор методов приготовления, свойств и применения некоторых ферритов. Библ. 24 назв. Н. Л.

26409. Обжиг керамики для газовых нагревателей. Смит (How ceramics are fired for gas heat. Smith Arthur G.), Industr. Gas (USA), 1955, **33**, № 11, 10—11 (англ.)

Описывается обжиг керамики в газовой туннельной печи Харропа длиной 76 *м* с подразделением на 5 нагревательных зон. С. Т.

26410. Керамика для реактивных двигателей. Дакуэрт, Крочмал (Ceramics for rockets. Duckworth W. H., Krochmal J. J.), Ordnance, 1955, **39**, № 210, 999—1001 (англ.)

Обзор. С. Т.

26411. Современная практика приготовления тонких керамических масс.— (Modern slip-house practice.—), Ceramics, 1955, **7**, № 79, 304—306 (англ.)

Описываются модернизированные массозаготовительные цеха фарфорового з-да в Англии (Worcester Royal Porcelain Co.), в которых суспензии тонкомолотых исходных материалов поступают в мешалки-контейнеры и оттуда точно дозируются объемными весами в спец. мешалки для смешения. Обезвоживание массы производится в подвешанных рамных фильтрпрессах, откуда отжатые коржи массы сбрасываются на устанавливаемые под ними вагонетки. С. Т.

26412. О процессе изготовления литых керамических изделий. Фелпс (Technical phases and calculations for casting control. Phelps Girard W.), Ceramic Age, 1954, **63**, № 2, 28—29 (англ.)

Дается понятие о процессе дефлокуляции литейных шликеров, указываются способы регулирования этим процессом и меры получения качеств. литых керамич. изделий. Я. П.

26413. Как можно избежать вредных структур в жгутах массы. Кёлер (Wie können schädliche Strukturen in Massesträngen vermieden werden? Köhler Hermann), Keram. Z., 1955, **7**, № 9, 469—470 (нем.)

Известно, что жгуты массы, выходящие из ленточных прессов или горизонтальных глиномялок, имеют S-или M-образные структуры, в то время как промятая ручным способом масса этой структуры не имеет. Фирмой Laeis в Триере осуществлена оригинальная конструкция мялки, у которой масса после винтового промина попадает в круглую камеру, где подвергается промину вырезанными лопастями, и оттуда направляется в мундштук, расположенный в перпендикулярной плоскости к движению массы в мялке. Кропотливый труд ручного промина массы в новой мялке осуществляется лопастями в круглой камере. С. Т.

26414. Технико-экономическая характеристика производительности в фарфоровой промышленности. Глейхман (Technisch-wirtschaftliche Kennziffer für die Produktionsleistung in der Porzellanindustrie. Gleichmann Alfred), Silikattechnik, 1955, **6**, № 2, 73 (нем.)

Приводится новая характеристика производительности обжигательных печей, учитывающая не только кол-во изготовляемой продукции, но и ее качество. Кол-во продукции, полученное с каждого $м^3$ горна, зависит от числа огней *Z*, проведенных на каждую печь в течение года, коэфф. использования печи *a* (*a* — отношение объема капселей к общему объему печи в процентах), характеристики качества продукции *g* (*g* — отношение достигнутого сортамента к теоретически возможному). Учитывая это можно выразить общую характеристику производительности $L = Z \cdot a \cdot g$. Для контроля производительности нет необходимости рассчитывать *Z* и *a*, для этого надо знать объем капселей в $м^3$. Для получения характеристики производительности последнюю величину умножают на *g* и относят к общему объему печей в $м^3$. Приводятся примеры расчетов. Г. М.

26415. Модернизированный посудный завод.— (Old in history. Young in spirit. Harker Pottery...—), Ceramic Ind., 1955, **64**, № 6, 88—89 (англ.)

На посудном з-де Харкера (Ливерпуль, Огайо, США) формование изделий производится на полуавтоматах, сушка — в оригинальных полочных вращающихся цилиндрич. сушилках, глазурование — с помощью глазуровочных автоматич. машин Швейцера, политой обжиг — в туннельных печах Харопа. Декорирование товара производится деколью с конвейеризацией процесса. Особое внимание обращено на вращающиеся цилиндрич. сушилки, сушка в которых в гипсовых формах как плоского, так и полого товара осуществляется обдуванием теплым воздухом из отверстий с нижней стороны верхних полок. Благодаря такой сушке сокращается брак, так как изделие находится под сжатием вместо натяжения. Длительность сушки составляет всего 40 мин. С. Т.

26416. О некоторых дефектах фаянсовых облицовочных плиток. Бычваров (За някои дефекти на фаянсовите облицовачни плочки. Бъчваров В л.), Лека промишленост, 1955, 4, № 8, 20—23 (болг.)

Рассмотрены причины возникновения основных видов брака фаянсовых облицовочных плиток и способы его предупреждения. В. Р.

26417. Туннельная печь для бескапсельного обжига санитарно-строительных полуфарфоровых изделий. Ольшанский Б. Н., Лейбман И. М., Стекло и керамика, 1955, № 8, 30—31

На Ленинградском з-де «Стройфаянс» освоен бескапсельный обжиг крупных полуфарфоровых санитарно-строительных изделий в туннельной печи с малым поперечным сечением печного канала. Общая длина печи 87,2 *м*, высота рабочего канала 1,4 *м*, ширина 1,1 *м*. В качестве топлива используется холодный генераторный газ. Приводятся температурный режим печи, оптимальные показатели гидравлики в печной полости и в подпечном коридоре, давление газа и воздуха в отдельных горелках. Указывается, что горелки размещаются ниже подовых плит вагонеток, что исключает удары острого пламени о глазурованную поверх-

ность обжигаемых изделий; низкая однорядная садка изделий обеспечивает отсутствие дефектов «слипыш», «потертость глазури»; применение шамотобетона для изготовления огнеупорных плит вагонеточной футеровки повышает их оборачиваемость. Г. М.

26418. Задачи промышленности строительной керамики в свете решений третьего пленума ЦК ПОРП. Грохульский (Zadania przemysłu kluczowego ceramiki budowlanej w świetle uchwał III Plenum KC PZPR. Grochulski Janusz), Mater. budowl., 1955, **10**, № 7, 170—176 (польск.)

Сделан анализ состояния польской пром-сти строительной керамики в 1955 г. Отмечены достигнутые успехи, напр. внедрение передовых советских методов на некоторых предприятиях, зарождение широкого рационализаторского движения, уже давшего ценные результаты. З. Б.

26419. О некоторых наблюдениях в процессе замачивания горшечных масс. Шелинский (Über einige Beobachtungen während des Sümpfprozesses von Hafenmassen. Schelinski Siegfried), Silikattechnik, 1955, **6**, № 6, 251—254 (нем.; рез. русс., англ.)

В процессе замачивания пластичность горшечных масс увеличивается незначительно. Добавкой небольшого кол-ва $MgCl_2$ можно резко повысить пластичность. Значения pH в массах в процессе замачивания не меняются. Следовательно, процессы адсорбции, обмен оснований и гидратация заканчиваются уже в самом начале замачивания. Объем пор высушенных масс увеличивается в процессе замачивания. Пластичность является функцией гидратации. Д. Ш.

26420. Испытание на морозостойкость по DIN 52103 С. Томас (Frostbeständigkeitsprüfung nach DIN 52103 C. Thomas Albert), Ziegelindustrie, 1955, **8**, № 11, 436 (нем.)

Дается критич. анализ методики определения морозостойкости (М) кирпича, черепицы и прочей строительной керамики по DIN 52103 С, согласно которому М характеризуется отношением нормального водопоглощения к водопоглощению в условиях вакуумной обработки материала, причем удовлетворительная М соответствует отношению $< 0,8$. Проверка, проведенная автором в идентичных условиях методик по DIN 52103 С и DIN 105, показала недостаточность первой, поскольку наряду с влиянием объема запасных пор необходимо учитывать влияние конфигурации и прочности материала, его минералогич. и зерновой структуры. Г. М.

26421. Борьба с выцветами на черепице и кирпиче. Бижон (La lutte contre les efflorescences en tuilerie et briqueterie. Bigeon M.), Bull. Soc. franc. céram., 1955, № 27, 25—28 (франц.; рез. англ., нем.)

Пока нет радикального средства борьбы с выцветами пригодного для всех случаев. Рассматриваются выцветы, образующиеся в результате отложения сернокислых солей Ca и Mg, или от присутствия последних в сырых материалах, в воде затворения, или от сернистых газов в процессе обжига. Оправдавшим себя методом борьбы в этих случаях является перевод растворимых сернокислых солей Ca и Mg в нерастворимые сульфаты Ba путем ввода в шихту $BaCO_3$ в кол-ве 0,2—0,4%. С. Т.

26422. Использование и повышение производственной мощности печей для обжига глазурованных облицовочных плиток. Ружичка (Využívání a zvyšování kapacity pecí pro pálení glazovaných obkládaček. Růžička J.), Stavivo, 1955, **33**, № 8, 269—271 (чеш; рез. русс., нем.)

Использование полезного объема печей повышается по мере совершенствования способов укладки плиток в печь и уменьшения веса применяемых шамотных приспособлений. Е. С.

26423. «Кольцевая печь» Кларка в Австралии, отапливаемая генераторным газом, производительностью 65 000 шт. кирпича в сутки.— (Clark «circle kiln» plant in Australia Producer-gas fired: Making 65,000 a day.—), Brit. Clayworker, 1953, **62**, № 739, 238—241 (англ.)

Приводится описание установки кольцевой печи с передвижными сводами для обжига кирпича. Г. Ф.

26424. Искусственное охлаждение в зоне выгрузки изделий кольцевых печей. Малых А. А., Спирина А. М., Огнеупоры, 1955, № 5, 204—210

Приводятся описание вентиляционного агрегата СИОТ-8, применяемого для искусств. охлаждения внутренних объемов кольцевых печей при выгрузке изделий после обжига, а также результаты испытания его на Богдановичском шамотном и Ново-Тагильском огнеупорном з-дах. Г. М.

26425. Влияние способа получения и степени дисперсности глинозема на его спекаемость в присутствии различных добавок. Куколев Г. В., Леве Е. Н., Ж. прикл. химии, 1955, **28**, № 9, 909—915

Бóльшая тонкость помола и введение некоторых добавок ускоряют процесс спекания глинозема. Измельчение вызывает деформацию кристаллов глинозема и увеличивает поверхность соприкосновения зерен между собой, введение добавок приводит к образованию твердых р-ров или к возникновению жидкой фазы. Регулированием свойств жидкой и твердой фаз можно улучшить и ускорить процесс спекания глинозема. Лучшие результаты спекания глинозема получены с добавкой TiO_2 Fe_2O_3, Mn_2O_3 и Cr_2O_3. Природа исходного глиноземистого материала и условия его получения также оказывают большое влияние на спекание глинозема. Наилучшее спекание оказалось у окиси Al, полученной прокаливанием уксуснокислого Al, наихудшее — из солей хлористого и азотнокислого Al. Микроскопич. исследование показало, что наименьшую величину зерен имеет глинозем из уксуснокислого Al, наибольшую — из хлористого Al. Применение глинозема, полученного из гидрата окиси Al с ускорителями спекания, позволит снизить т-ру спекания и избежать предварительного тонкого помола и обжига. Это значительно упростит процесс изготовления спекшегося глинозема и уменьшит производственные расходы. В. З.

26426. Приготовление и свойства цирконата кальция. Надлер, Фицсиммонс (Preparation and properties of calcium zirconate. Nadler M. R., Fitzsimmons E. S.), J. Amer. Ceram. Soc., 1955, **38**, № 6, 214—217 (англ.)

Цирконат Ca получен в результате р-ции в твердой фазе при т-рах от 1450 до 2000°; спеченные образцы были получены при 1700—1800°, плотность образцов 4,5 *г/см*³, коэфф. термич. расширения от 9,0 до $14 \cdot 10^{-6}$ в интервале 25—1300°. Несмотря на большой коэфф. термич. расширения образцы были достаточно термостойки. Рентгенографич. и микроскопич. исследования показали неизбежное наличие свободной окиси Ca; образцы обладали хорошей стабильностью, кипячение в воде не дало заметных следов гидратации, в то же время образцы, состав которых на 1% отличался от стехиометрич., гидратировались очень легко. Цирконат Ca устойчив против воздействия ZrO_2, MgO, Al_2O_3 и BeO, но карборунд и муллит разрушают его. При контакте с углеродом быстрое образование карбидов начинается выше 1750°. Отмечается, что цирконат Ca, обожженный при 1850°, обладает хорошими огнеупорными свойствами. В. Я.

26427. Специальный кирпич для арок нагревательных колодцев. Пожидаев Ф. Л., Сб. рац. предлож., внедр. в произ-во. М-во черной металлургии СССР, 1955, № 52, 10

Для увеличения прочности кладки арок в нагревательных колодцах для слитков предложено применять фасонный кирпич, размеры которого соответствуют ширине и толщине арки. Применение такого кирпича увеличивает прочность арки, повышает ее стойкость и устраняет необходимость тески нормального кирпича на клиновый. В. З.

26428. О взаимодействии хромита и магнезита при нагревании. Ключаров Я. В., Зубаков С. М., Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, 1955, № 34, 32—37

При взаимодействии аккаргинской хромовой руды (величина зерен 2—3 *мм*) и магнезии (зерна мельче 1 *мм*) происходит взаимная диффузия окислов, в результате чего зерна хромита разрыхляются с поверхности. В грубозернистых хромомагнезитовых массах вокруг хромитовых зерен наблюдаются темнобурые реакционные магнезитовые оболочки и далее — светложелтый периклаз. Реакционные оболочки состоят из зерен периклаза с большим кол-вом тонких включений магнезиоферита. Изменение фазового состава в сочетании с резкой неоднородностью пространственного размещения отдельных фаз обусловливает спекание и разрыхление различных участков хромомагнезитовых композиций при обжиге. Г. А.

26429. Модернизация завода огнеупорных изделий. Холл (Modernization of a refractory specialty company. Hall Robert S.), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1955, 34, № 8, 248—252 (англ.)

Приводится описание проведенной комплексной модернизации з-да огнеупорных изделий, на котором 50% продукции составляют фурмы для бессемеровских конверторов диам. 150—200 *мм*, высотой 690—930 *мм*. На з-де установлено новое оборудование и применен новый метод формования фурм. В результате модернизации выработка огнеупорных изделий на одного рабочего увеличилась на 83% в день. В. З.

26430. Электропроводность корундовых огнеупоров при повышенных температурах. Будников П. П., Тресвятский С. Г., Огнеупоры, 1955, № 2, 70—71

Рассмотрена зависимость уд. электросопротивления корундовых огнеупоров от т-ры (до 700°) и содержания связующей глины (до 50%) при частоте 50 *гц*. Показано, что сопротивление резко падает при добавлении глины в корунд (добавка 2,5% глины снижает уд. сопротивление в ~12 раз). И. З.

26431. Влияние небольших добавок стеатита на основные, нейтральные и кислые капсельные массы. Цапп, Метцель, Голлер, Керли, Зейферт (Über die Wirkung von geringen Specksteinzusätzen in basischen, neutralen und sauren Kapselmassen. Zapp Fridrich, Metzel Herwart, Goller Sigfried, Kerli Hermann, Seifert Richard), Sprechsaal Keramik-Glas-Email, 1954, **87**, № 6, 121—125 (нем.)

Из промышленного шамота в соединении с глинистыми материалами различной степени кислотности были приготовлены три капсельные массы (основная, нейтр. и кислая), к которым добавлялся тальк в кол-ве от 3 до 9%. Отмечается благоприятное действие малых добавок на свойства капсельных масс, что объясняется образованием легкоплавких эвтектик талька с различными загрязнениями в сырых материалах и связыванием ими свободного кварца. Основные и нейтр. капсельные массы наиболее пригодны для добавок талька. Массы с содержанием талька более чувствительны, чем обыкновенные капсельные массы к действию нагрузок при высоких т-рах и применение их более целесообразно в туннельных печах. Для обжига при 1380° содержание талька не должно быть выше 3—4%, незначительная при этом добавка в массу тонкомолотого корунда благоприятна. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 9998. С. Т.

26432. Транспортер для горячих материалов. Гороховский П. К., Огнеупоры, 1955, № 6, 276—278

Описана конструкция транспортера для выгрузки из шахтных печей з-да «Магнезит» горячего магнезита (с т-рой 200—300°, доходящей местами до 800°), в котором прорезиненная лента стандартного транспортера «бронируется» металлич. лотками. Лотки штампованные, механически не обработанные. Характеристика транспортеров: расстояние между центрами барабанов 50 *м*, угол наклона 18°, скорость 0,5 *м/сек*, производительность до 80 *т/час*, ширина лотков 500 *мм*, восьмипрокладочная лента шириной 500 *мм*. Двухгодичная эксплуатация транспортеров описанной конструкции показала их преимущества по сравнению с металлическими. А. П.

26433. Вибрирующая решетка для устранения «структуры» в брусе масс.— (Das Schwinggitter zur Beseitigung der Strukturen im Massestrang.—), Euro-Ceramic, 1955, **5**, № 4, 89—91 (нем.; рез. англ.)

До самого последнего времени вопрос устранения «структур» керамич. массы при пропуске ее через мялки не получал удовлетворительного решения. Установка в мялке перед мундштуком вибрационной решетки полностью устранила структурирование массы и повысила производительность мялок. Открывается возможность получения бесструктурных заготовок большого диаметра, необходимых в произ-ве высоковольтного электрофарфора. С. Ш.

26434. Струевой способ сушки плиток и других керамических изделий. Ханкок (The drying of tableware and other ceramic goods. Hancock W.), Ceramics, 1954, **6**, № 69, 403 — 404, 406—407 (англ.)

Струевой способ сушки фильтр-прессных брикетов, влажность которых снижается при этом с 30 до 10%, заключается в пропускании через них с большой скоростью горячего воздуха. Преимущества струевого способа: снижение капитальных затрат, расхода топлива и эксплуатационных расходов, высокий коэфф. использования топлива; ускорение сушки и ее равномерность; уменьшение брака и снижение себестоимости продукции. Исходные полусухие брикеты (838×838×32 *мм*) весом 43 *кг* разрезаются на 2 половины, которые затем прокатываются в листы толщиной 3,2 *мм*. После прокатки поверхность каждой половины брикета увеличивается в 3,3 раза и составляет 1,21 *м*². Аппарат для струевой сушки имеет полную длину 6,4 *м* при длине струевых панелей 4,25 *м*, ширине 1,2 *м*; скорость ленты, по которой движется материал, 0,305 *м/мин*; скорость воздуха 458 *м/мин*; т-ра сушки свыше 60°; производительность 370 *кг/час* или 9 *т/сутки*. Повышение производительности достигается увеличением длины струевой панели и скорости движения конвейерной ленты, увеличением ширины панели, пропусканием двух конвейерных лент, одна над другой. Два струевых аппарата обслуживаются одним рабочим. Приводятся опытные данные по струевой сушке облицовочных плиток 150×150×9,5. За 30—40 мин. при скорости воздуха 458 *м/мин* влажность снижается с 10 до 1—2%. Струевая сушка порошка и плит уменьшает колебания остаточной влажности в плитах, что снижает склонность к образованию трещин. Г. Ф.

26435. Сушка во взвешенном состоянии.— (Zerstäubungstrocknung.—), Keram. Z., 1955, **7**, № 8, 382—383 (нем.)

Описываются способы сушки центрифугированием и распылением под давлением, применяемые для керамич. масс. Приводится описание устройства и способа работы сушильной установки «атомизёр» Бодерана, испытанной французской фирмой в произ-ве плиток сухим прессованием. «Атомизёр» высушивает распылением шликерную массу влажностью 42% до порошка с размером частиц 0,2 *мм*, влажностью 8—9%. Суточная производительность установки по сухой массе 20 *т*, к. п. д. 70%. М. С.

26436. **Влияние зернового состава на свойства нефелинового сиенита. Кениг** (Influence of particle-size distribution on the properties of nepheline syenite. K o e n i g C. J.), J. Amer. Ceram. Soc., 1955, **38**, № 7, 231—241 (англ.)

Описана мельница для измельчения материалов движущимся потоком нагретого воздуха или перегретого пара, которые подаются под большим давлением через многочисленные малые сопла, расположенные внизу камеры; встречая материал, поступающий через боковые отверстия камеры, воздух или пар увлекают его и измельчают динамич. ударом и абразивным действием частиц материала друг о друга. Мельница одновременно служит и классификатором. Проведено сравнение свойств порошка нефелинового сиенита, полученного помолом в лабор. шаровых мельницах и новым методом. Новый метод помола дает однородный по размерам частиц материал. Исследовано влияние нефелинового сиенита, молотого разными методами, на свойства масс состава (в %): нефелинового сиенита 55 и 25, песка 5 и 25, каолина 25, глины 15 и 25. Найдено, что помол новым методом плавня (нефелинового сиенита) улучшает литьевые свойства, понижает т-ру и увеличивает интервал спекания масс, повышает прочность на изгиб спеченных образцов. Улучшение свойств масс с плавнем молотым новым методом объясняется равномерным распределением стекловидной фазы в материале. И. З.

26437. **Бегуны с циклоном. Пфейффер** (Eine neue Luftstrom-Kollermühle. P f e i f f e r H.), Silikattechnik, 1955, **6**, № 4, 179—180 (нем.)

Описана конструкция мельницы, состоящая из системы труб с циклоном. Мелющая часть состоит из вращающейся чаши и двух катящихся по ней роликов (бегунков) с различными скоростями вращения. Молотый материал транспортируется воздухом по трубам к циклону. Крупность помола регулируется скоростью воздушного потока. Д. Ш.

26438. **Теплотехнический коэффициент полезного действия η_f в промышленных печах. Лин** (Feuerungstechnischer Wirkungsgrad η_f §bei Industrieöfen. L i e h n W.), Silikattechnik, 1954, **5**, №9, 415—416 (нем.)

Приводятся определение и расчет теплотехнич. коэфф. полезного действия η_f пламенных промышленных печей. Указывается на важность правильного определения η_f при холостом ходе печи и при качественной характеристике работающей установки. Дается пример расчета с использованием таблиц, составленных автором. М. С.

26439. **Новые вспомогательные материалы для постройки производственных и лабораторных электропечей. Егер** (Ein neues Hilfsmittel zum Bau elektrischer Öfen für Laboratorium und Betrieb. J a e g e r G.), Ber. Dtsch. kéram. Ges., 1954, **31**, № 11, 366—369 (нем.)

Рассматривается новый метод конструирования электрич. печей и нагревательных приборов, заключающийся в применении относительно малых конструктивных элементов («изолетт») из глинозема и окиси Zr. Первые служат в качестве теплопроводного материала, вторые — в качестве термич. изоляции. Указанные термически устойчивые элементы соединяются металлич. прутками, которые могут служить нагревательными элементами, что позволяет легко и быстро осуществлять сборку и монтаж печей, разнообразных по форме и величине. М. С.

26440. **Испытание базальтового туфа, найденного в селе Лукарец (область Тимишоара), в целях использования его в качестве строительного материала и обесцвечивающего вещества. Лациу, Метеш** (Incercàri asupra tufului bazaltic de Lucareţ pentru a fi entrebuinţat ca material de construcţie şi pamînt decolorant. L a ţ i u E m i l, M e t e ş, L u c i a), Studii şi cerceteiri ştiinţ. Acad. RPR. Baza Timisoara, 1955, **1**, № 1 — 4, 213—221 (рум.; рез. русс., франц.)

Рекомендуются следующие способы использования базальтового туфа: 1) в смеси с известью для получения гидравлич. вяжущего с пределом прочности при сжатии $R_c \sim 70$ *кг/см²* и при разрыве R_p до 10,8 *кг/см²*; 2) в качестве наполнителя битумных р-ров и бетонов; 3) в качестве обесцвечивающего в-ва в индустриальных процессах, основанных на адсорбции. Значения постоянных изотерм адсорбции базальтового туфа: $\alpha = 0{,}2852$ и $1/n = 0{,}12$. И. К.

26441. **О цементирующих свойствах соли $MgCl_2 \cdot 2MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 6H_2O$. Вальтер-Леви, Вольф, Солейаву** (Sur la prise en masse du sel Cl_2Mg, $2CO_3Mg$, $Mg(OH)_2$, $6H_2O$. W a l t e r - L é v y, L é o n e, W o l f f P i e t e r M a a r t e n, S o l e i l h a v o u p I r é n e), C. r. Acad. sci., 1953, **236**, № 21, 2069—2071 (франц.)

Взаимодействие р-ра $MgCl_2$ с р-рами KOH и K_2CO_3 или со смесью $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ с MgO или $Mg(OH)_2$ приводит к образованию $MgCl_2 \cdot 2MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 6H_2O$(I), сопровождающемуся цементированием всей массы. Рентгенографически изучена зависимость скорости образования I от конц-ии исходного р-ра $MgCl_2$. Появление I отмечается спустя 10 мин., если исходить из твердых $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ и $Mg(OH)_2$; через 30 мин., 6 час., 24 час. и 4 дня, если исходить из р-ров $MgCl_2$ конц-ии 4,5 *моль/л*, 4 *моль/л*, 3 *моль/л* и 2,25 *моль/л* соответственно. Цементация заканчивается через 15 мин., если в качестве исходных взяты твердые соли и через 30 мин., если исходить из 4,5 *M* р-ра $MgCl_2$. По мере образования I содержание Cl^- в маточном р-ре падает, и при конц-ии Cl^- ниже 2,25 *моль/л* цементация прекращается. Гидролиз I приводит к образованию 5 $MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 8$—9 H_2O. Твердость по Бринеллю цемента состава I, выдержанного в течение 3 месяцев, составляет 9,6 *кг/мм²*. Кажущаяся плотность, определенная по измерению объема и веса, составляет 1,33 *г/см³*, реальная (определена после дегазификации) — 1,77—1,88 *г/см³*. Общая пористость I уд. в. 1,33 *г/см³* составляет 29,2%, а 1,77 *г/см³* 1,5%. Прочность на растяжение 20 *кг/см²*, прочность на вдавливание 300 *кг/см²*. I обладает хорошей спайностью со стеклом, песком, железом. Включение 10% стеклянной ваты увеличивает прочность на растяжение до 50 *кг/см²*. Цемент легко отливается в форму. Н. К.

26442. **О производстве цемента в Европе и Африке. I. Ёсии** (歐阿セメントの旅.1.吉井豊藏丸), セメントコンクリート, Сэмэнто конкурито, Cement and Concrete, 1955, № 100, 26—33 (япон.)

26443. **80-летие цементной промышленности Японии (Краткая история Японской цементной технической ассоциации). Фудзии** (我國セメント創業80年の回顧.(日本セメント技術協會略史).藤井光藏), セメントコンクリート, Сэмэнто конкурито, Cement and Concrete, 1955, № 100, 2—7 (япон.)

26444. **Изменение системы обогрева известковой печи метаном на цементном заводе. Гросс** (Transfor-

marea sistemului de ardere al cuptorului de var cu gaz metan de la fabrica de ciment «Il e pintilie». Gross G h.), Ind. constructiilor şi mater. constr., 1955, **6**, № 6, 318 (рум.)

Описано усовершенствование системы газового отопления известковой печи, работающей на смеси воздуха и метана. Были увеличены размеры внутренних форсунок, расположенных по 4 в продольных стенках и по 2 — в поперечных. Центральная горелка из шамота была заменена металлич. высотой в 2 *м*. Новая система горения обеспечивает лучшее распределение газов в печи. Эксплуатация печи показала возможность сжигания 450 *м*³/*час* метана при естественной тяге и 650 *м*³/*час* и больше при искусств. тяге. Образуемая зона горения длиной 9 *м* обладает постоянной т-рой в поперечном сечении. Выходящие газы имеют т-ру 150°; выгружаемая при этом из печи известь холодная. Я. М.

26445. Различия в технологии производства цемента в Европе и США. Клаусен (Men or fuel? Why European cement practices are different. Clausen C. F.), Rock Prod., 1955, **58**, № 2, 78—82, 84 (англ.)

Различия в технологии произ-ва цемента заключаются в применяемом оборудовании и методах обжига, которые вызываются экономич. причинами и в первую очередь стоимостью топлива и рабочей силы. Описываются типы печных установок, применяемых в Европе. Приводятся сравнительные данные по производительности печей и расходу топлива. П. З.

26446. Опыты, проведенные с мокрыми циклонными классификаторами. Хаскинс, Мак-Колл (Experiments with wet cyclone classifiers at Bamberton Works of B. C. Cement Company. Haskins R. E., McColl J.), Canad. Mining and Metallurg. Bull., 1955, **48**, № 520, 508—513 (англ.)

При мокром размоле материалов на цементных з-дах необходимо получать шлам с влажностью ⩽33—36% и с содержанием миним. остатка материала на сите 200 меш. Описаны конструкция циклона и испытания его, проведенные на цементном з-де, работающем по мокрому способу. Этот циклон позволяет производить классификацию при мокром размоле сырья обычной влажности. Производительность его 20—25 *т* в 1 час, причем поступающий материал с содержанием 30—40% фракций > 200 меш по выходе из циклона характеризуется наличием таких фракций в кол-ве 10—14%. П. З.

26447. Получение местных вяжущих путем вибропомола. Ершов Л., Кашперовская О., Строит. материалы, изделия и конструкции, 1955, № 9, 11—13

Изучена зависимость тонкости помола некоторых материалов от продолжительности измельчения в периодич. вибромельницах. Были получены следующие виды вяжущих: известково-песчаное (марка 25—50), на основе недопала, кирпичного боя и зольных остатков (марка 50—100), на основе глинита (марка 100—200), известково-шлаковое (марка 50—150) и известково-трепельное (марка 50—150). Б. В.

26448. Строительство грунто-цементных водостоков. Мехра, Чадда (Construction of soil-cement drains. Mehra S. R., Chadda L. R.), Indian Concrete J., 1955, **29**, № 5, 161—162 (англ.)

Опыты проведены с применением нескольких типов грунта — супеси и различных глин. Образцы изготовлялись из грунто-цементных смесей с содержанием в них портландцемента в кол-вах 2,5; 5,0; 7,5 и 10,0% и погружались на 7 суток в р-ры к-т, щелочей и солей (H_2SO_4, Na_2SO_4, NaCl, NaOH). Результат воздействия агрессивных р-ров оценивался потерей веса образцов. Установлено, что добавка к грунту цемента в кол-ве 5 и более процентов предохраняет его от разрушения. В течение 2—2,5 лет велись наблюдения над двумя проложенными опытными водостоками, выполненными из смеси жирной глины и цемента (5 и 10%). Один водосток был построен типа лотка, другой выполнен из блоков с заполнением швов между ними цементно-песчаным р-ром при соотношении состава 1 : 5. На обоих водостоках некоторая часть участка была оштукатурена р-ром при соотношении цемента к песку 1 : 2. После двухлетней эксплуатации оба водостока были в хорошем состоянии. Оштукатуренные участки водостока были в несколько лучшем состоянии. П. З.

26449. Кремнефториды и их применение. Колон (Les fluosilicates et leur emploi. Colomb Pierre), Chem. Rundschau, 1954, **7**, № 8, 132—133 (франц.)

Производные кремнефтористой к-ты, взаимодействуя в бетоне или штукатурке с CaO или $CaCO_3$, образуют CaF_2 и кремнекислоту, что ведет к повышению прочности и непроницаемости. Обработка бетона кремнефторидами повышает его стойкость против действия агрессивных вод, нейтрализует свободную известь, упрочняет поверхность дорожного покрытия, а также препятствует образованию пыли. Для обработки применяют водн. р-ры кремнефторидов Al, Zn, Mg и Pb, которые наносятся кистью, щеткой или распыливанием. Защитное действие кремнефторидов распространяется также на известняк, мрамор и т. п. Другой областью применения кремнефторидов является дерево. Так, напр., $ZnSiF_6$ фиксируется на ткани дерева и предохраняет его от разрушения. Добавляя к кремнефторидам р-ры солей, которые дают окрашенные нерастворимые соединения, или суспензируя в них нерастворимые пигменты, можно придавать покрытиям различные окраски. С. Т.

26450. Применение метода меченых атомов. Либертсон (An application of radioactive tracer techniques (LR51—19). Liberthson Leo), Amer. Concrete Inst., 1955, **26**, № 8, 818—820 (англ.)

Реакция между фтористыми силикатами и гидроокисью и карбонатом Ca 1) $MSiF_6 + 2Ca(OH)_2 \rightarrow MF_2 + 2CaF_2 + SiO_2 + 2H_2O$; 2) $MSiF_6 + 2CaCO_3 \rightarrow MF_2 + 2CaF_2 + SiO_2 + 2CO_2$ (где M — катион металла, связанный с группой SiF_6) приводит к образованию нерастворимых фтористых и кремнеземистых соединений. Эти нерастворимые соединения, заполняющие поры бетонных плит, повышают их сопротивление истиранию. Обработка бетонной поверхности кремнефтористым составом приводит также к повышению стойкости бетона против воздействия к-т и солей. Эффективность обработки поверхности бетонных плит зависит от глубины проникания нерастворимых соединений. Р-ция между фтористосиликатными р-рами и бетонами протекает очень быстро, непосредственно на поверхности, в момент контакта. Поверхностные поры заполняются фтористыми и кремнеземистыми соединениями и препятствуют их дальнейшему прониканию в бетон. В лучшем случае продукты р-ции возникают на глубине 1—2 *мм*. Для облегчения проникания кремнефтористых р-ров в бетон, автор предложил вводить их совместно со смачивающими добавками. Оценить влияние эффекта применения смачивающих добавок по структуре бетона или данным испытаний на истирание не удалось. В этих целях был применен метод меченых атомов. Приготовлялся определенной консистенции р-р $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$. Этим р-ром (с введением в него и без введения смачивающих з-в) производилась обработка бетонных образцов. Определялась уд. активность на различной глубине образца, которая оказалась пропорциональной радиоактивности продуктов р-ции, обнаруженных в этом месте. Опыты показали, что присутствие смачивающих добавок в р-ре цинкофтористого силиката увеличивает глубину проникания и кол-во образующихся продуктов р-ции.

Эффективность введения смачивающих добавок особенно заметна в более глубоких слоях бетона. П. З.

26451. Пластификаторы-пептизаторы. Гавритов (Пластификатори-пептизатори. Гавритов Атила Н.), Строителство, 1955, **2**, № 7—8, 24—33 (болг.)

Для уменьшения В/Ц с сохранением подвижности и удобообрабатываемости бетонной смеси к ней добавляются поверхностноактивные в-ва (ПВ) — пластификаторы. Кол-во ПВ должно быть оптимальным, так как их избыточное кол-во ухудшает свойства бетона и увеличивает В/Ц за счет образования пептизационно-коагуляционной структуры. ПВ, с одной стороны, увеличивают активную поверхность цемента, что способствует увеличению прочности цемента, а с другой — затрудняют процесс гидратации цемента вследствие образования гидратных оболочек и затруднения диффузии. Второй эффект преобладает, т. е. получается замедление схватывания и твердения. Исследования показали, что меласса (М) может с успехом применяться в качестве ПВ, и действие ее подобно действию сульфитно-спиртовой барды. Оптимальное кол-во М зависит от минералогич. состава цемента и колеблется в пределах от 0,5 до 1,0% (от веса цемента). Бетонная смесь с добавкой М имеет несколько меньший об. вес. При прочих равных условиях введение М позволяет уменьшить расход цемента на 5—10% при сохранении прочности бетона. В. Р.

26452. Использование пуццоланы в цементном бетоне и растворе. Уппал, Сингх (Studies in the use of pozzolana in cement concrete and mortar. Uppal H. L., Singh Mohinder), Indian Concrete J., 1955, **29**, № 7, 246—248 (англ.)

Проверялась возможность введения пуццолановых добавок (ПД) в бетонную смесь путем непосредственной загрузки их в бетономешалку без предварительного смешивания с цементом. В качестве ПД в опытах использовался обожженный кирпич, просеянный через сито 100 меш. ПД вводились в бетонную смесь в кол-вах 5, 10, 15, 25 и 30%. Смешивание ПД с остальными материалами, составляющими бетон, производилось двумя способами — загрузкой сухих материалов в бетономешалку с сухими и влажными стенками. Длительность смешивания продолжалась в пределах 1—12 мин. Проверялась однородность смеси и прочность образцов в возрастах 28 и 90 суток. Однородное смешение всех материалов и отсутствие большого разброса в прочностях достигалось при длительности перемешивания 1—4 мин. Для практич. целей возможно непосредственное введение ПД в бетонную смесь совместно с цементом без предварительного размола или предварительного смешивания ПД с цементом в каких-либо машинах. П. З.

26453. Бетон с заполнителем из руды магнитного железняка. Генри (Magnetite iron ore concrete. Henrie J. O.), U. S. Atomic Energy Comm. Repts, 1954, NAA — SR — 880, 21 (англ.)

Бетон с применением крупного и мелкого заполнителя (З) из руды магнитного железняка использовался для устройства защитных экранов, предохраняющих персонал и оборудование от вредного воздействия рентгеновских и γ-лучей и нейтронов. В опытах использовались два образца руды, характеризующиеся плотностью 4,95 *г/см*^{3} и содержащие 68% Fe. Руда дробилась и рассеивалась на мелкий и крупный З. В зависимости от размеров блоков был принят максим. размер крупного З 19, а в отдельных опытах 50 *мм*. Опытные образцы изготовлялись в формах цилиндров с d = 10,5—14,7 *см* и h = 15,75—29,85 *см*. Готовилось несколько бетонных смесей, в которых расход материалов на 1 *м*^{3} бетона составлял: цемента 260—370 *кг*, крупного З. 1600—2437 *кг*, мелкого З 1067—1509 *кг*, воды 170—238 *л*. Уплотнение смеси производилось вибрацией, штыкованием и заливкой без принудительного уплотнения. Бетон, удовлетворяющий требованиям, предъявляемым к защитным экранам, характеризуется плотностью 3,7—4,0 *г/см*^{3} или об. в. 3680—4000 *кг/м*^{3}. Предел прочности бетона при сжатии в возрасте 10 суток 280 *кг/см*^{2}. Прочность бетона при прочих равных условиях повышалась с увеличением величины максим. размера З.

При изготовлении блоков в производственных условиях было выявлено, что уплотнение очень жестких смесей пневмолотом не обеспечивает получения бетона нужной плотности, хотя в этом случае возможно производить немедленную распалубку блоков. Требуемая плотность бетона 3,7—3,8 *г/см*^{3} была достигнута внутренней вибрацией при уплотнении смеси в формах. Для ускорения схватывания бетонной смеси, в целях увеличения оборота форм, рекомендуется вводить в нее $CaCl_2$. Отформованные блоки должны быть защищены от воздействия солнечных лучей и в течение первых 7 суток хранится во влажной среде. П. З.

26454 К. Минеральное сырье для стекловарения. Шлаин И. Б. М., Промстройиздат, 1955, 276 стр., илл., 10 р. 35 к.

26455 К. Работа на стеклоформующих полуавтоматах ВШМ. Орлов А. Н. М., Гизлегпром, 1955, 204 стр., илл. 8 р. 10 к.

26456 К. Современные структурные керамические материалы. Дери (Korszerü oxidkerámiai szerkezeti anyagok. Dèri Márta. Budapest, 1954 (1955), 711.— , 13, 50 Ft) (венг.)

26457 К. Теоретические основы скоростного обжига кирпича по методу П. А. Дуванова. Нохратян К. А. М., Промстройиздат, 1955, 116 стр., илл. 3 р. 95 к.

26458 К. Производство кирпича на предприятиях местной промышленности. Жестовский А., Бочаров Н. Алма-Ата, Казгосиздат, 1955, 64 стр., илл. 1 р. 10 к.

26459 К. Исследования пенокарбоната. Розенфельд Л. М., Науч. сообщ. Центр. н.-и. ин-та пром. сооружений, 1955, № 23, 52

26460 Д. Поляризационно-оптическое исследование внутренних напряжений в стеклоизделиях. Инденбом В. Л. Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. хим.-технол. ин-т, М., 1955

26461 Д. Исследование свойств керамических пресс-порошков и процесса прессования электроизоляционных изделий в вакууме. Струсинская Н. Я. Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. хим.-технол. ин-т, М., 1955

26462 Д. Исследование влияния добавок ZrO_2, Cr_2O_3, TiO_2 и MgO на некоторые важнейшие свойства корундовой керамики. Силина Н. Н. Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. хим.-технол. ин-т, М., 1955

26463 Д. Взаимодействие расплавов свинцовых силикатов с огнеупорными материалами. Сохадзе Е. П. Автореф. дисс. канд. техн. н., Ленингр. технол. ин-т им. Ленсовета, Л., 1955

26464 Д. Исследование влияния некоторых свойств равновесных расплавов на превращение кварца в тридимит и на керамические свойства динаса. Орлова И. Г. Автореф. дисс. канд. техн. н., Харьковск. политехн. ин-т, Харьков, 1955

26465 Д. Исследование твердых растворов алюмоферритов кальция. Бойкова А. И. Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т химии силикатов АН СССР, Л., 1955

26466 Д. Разработка способов производства и изучение свойств литых строительных материалов из топливных шлаков Каунасской электростанции. Ницкус И. И. Автореф. дисс. канд. техн. н., Уральский политехн. ин-т, Свердловск, 1955

26467 П. Фтороборатные стекла. Сунь Гуань-хань (Fluoborate glasses. Sun Kuan-Han) [Canadian Kodak Co.]. Канад. пат. 507140, 9.11.54

Патентуется: 1) фтороборатное оптич. стекло с показателем преломления $> 1{,}9$ и со значением $\nu < 25$, состоящее в основном из соединений F, B, O и двух металлов из группы Ba, La, Ti, Th и 2-валентного Pb. Мол. % B_2O_3 лежит в пределах 30 и 50 и F 3—15; 2) фтороборатное стекло состава (в мол. %): B_2O_3 35—50, PbO 30—42, TiO_2 10—20 и F 3—15; 3) фтороборатное стекло (в вес. %): B_2O_3 10, TiO_2 10, PbO 50—70 и 5—30 смеси фторидов из группы Ba, La, Th и Pb. Отношение F к B лежит в пределах 0,3—1,35. Показатель преломления стекла $> 1{,}9$ и значение $\nu < 25$; 4) фтороборатное стекло состава (в вес. %): B_2O_3 10, TiO_2 10, PbO 50—70 и ThF_4 5—30. С. Т.

26468 П. Химические устойчивые стекла (Chemically resistant glass) [Pilkington Bros., Ltd]. Англ. пат. 702059, 6.01.54 [Glass, 1954, **31**, № 3, 128 (англ.)]

Составы стекол (в вес. %): SiO_2 65,0, CaO 0,65, MgO 0,35, ZnO 1,0, Al_2O_3 3,0, B_2O_3 6,0, Na_2O 13,0; MnO_2 10,0, Cr_2O_3 1,0; SiO_2 55, Cr_2O_3 3, MgO 2, Al_2O_3 2, B_2O_3 6, Na_2O 12, MnO_2 18, As_2O_3 2. С. И.

26469 П. Фторофосфатное стекло. Сунь Гуань-хань, Хаггинс (Fluophosphate glass. Sun Kuan-Han, Huggins Maurice L.) [Canadian Kodak Co., Ltd]. Канад. пат. 507136, 9.11.54

Фторофосфатные стекла получают из шихты (в вес. %): фтористых Li (Na, K) 8—30, Ca(Mg, Sr, Ba) 30—50, фосфата Al 40—62. Показатель преломления указанных стекол 1,50—1,55, а число Аббе $> 70{,}0$. Н. П.

26470 П. Глушеное стекло цвета слоновой кости. Данкан, Симор (Opalescent ivory-colored glass. Duncan James Earle, Seymour Samuel L.) [Pittsburgh Plate Glass Co.]. Пат. США 2683666, 13.07.54

Стекло содержит (вес. %): SiO_2 60—70, (Na_2O + + K_2O) 15—20, CaO 0,1—5,0, Al_2O_3 0—10,0, TiO_2 4—10,0, CeO_2 0,75—2,25 и F_2 4—7. С. И.

26471 П. Оптический флинтглас. Вейссенберг, Мейнерт (Optisches Flintglas. Weissenberg Gustav, Meinert Norbert) [Ernst Leitz G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 919366, 21.10.54 [Glastechn. Ber., 1954, **27**, № 11, B47 (нем.)]

Флинтглас с аномальным значением относительной частной дисперсии имеет состав (в вес. %): $Pb_3(PO_4)_2$ 80—90, WO_3 или Ta_2O_5 2—15 и метафосфата второй группы периодической системы $\geqslant 5$—15 или P_2O_5 2—10. С. И.

26472 П. Стекло, прозрачное для ультрафиолетовых лучей. Камокава, Акияма (Glass transparent to ultraviolet light. Kamokawa Hiroshi, Akiyama Yasuo) [Tokyo Shibaura Electric Co.]. Япон. пат. 1587, 26.03.54 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 2, 1301 (англ.)]

Путем сплавления при 1500° шихты, содержащей (в *кг*): кварцита 71,5, буры 24,61, углекислого лития 4,95, борной к-ты 11,97, глинозема 6,0, окиси цинка 1,50, хлористого натрия 0,7, фтористого натрия 0,59, крахмала 0,83, получают стекло состава (в %): SiO_2 71,5, B_2O_3 15,0, Na_2O 4,0, Li_2O 2,0, Al_2O_3 6,0, ZnO 1,5. Листовое стекло такого состава толщиной 0,6 *мм* пропускает 75% УФ-лучей с длиной волны 2537 А. С. И.

26473 П. Способ производства безосколочного стекла. Котте, Шазаль (Verfahren zur Herstellung von Sicherheitsglas. Cottet Emile Clément, Chazal René Louis Fernand) [Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc]. Пат. ФРГ 907826, 29.03.54 [Glastechn. Ber., 1954, **27**, № 4, P19 (нем.)]

В качестве связующего слоя между листами стекла применяется поливиниловый спирт или какая-нибудь из его водорастворимых или набухающих в воде производных с добавкой пластификатора. Адгезия связующего слоя к стеклу повышается путем применения растворимых в воде силикатов или кремнийорганич. эфиров. С. И.

26474 П. Способ окрашивания стекла. Питерсон (Method of coloring glass. Peterson Milton M.) [Corning Glass Works]. Канад. пат. 493840, 23.06.53

Способ получения рубинового известково-натриевого стекла состоит в нагревании последнего сначала в восстановительной атмосфере, в нанесении на стекло красящего состава, содержащего соединения меди, и в последующем нагревании стекла до появления требуемой степени окраски. М. Ц.

26475 П. Шлифование листового стекла (Grinding of plate glass). [Pilkington Bros., Ltd]. Англ. пат. 704269, 17.02.54 [J. Soc. Glass Technol., 1955, **39**, № 186, A22 (англ.)]

Для улучшения шлифовки и уменьшения времени полировки применяется свинцовая бронза для шайб. Указывается, что это уменьшает размеры выколок. Лучшие результаты получены с материалом состава (в %): Cu 74, Sn 5, Pb 20, Ni 1, а также Cu 80, Sn 2,5, Zn 2,5, Pb15. Н. П.

26476 П. Стекло с низким коэффициентом расширения. Ямадзаки (Glass with a low coefficient of expansion. Yamazaki Tsuneo) [Narumi Ceramic Co.]. Япон. пат. 1992,14,04,54. [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 1, 582 (англ.)]

Состав стекла (в %): ZnO 9—18, PbO 25—42, Al_2O_3 6—12, SiO_2 30—45, B_2O_3 6—18. Оно может содержать также и красители, напр. CoO и CuO $< 3\%$ каждой или Au, Ag, Cu и CdS $< 1\%$ каждого. С. И.

26477 П. Стеклянная ткань, натягиваемая на криволинейную поверхность при изготовлении стеклопластиков (Tissu de verre déformable en une surface non développable, notamment pour le renforcement de matières plastiques) [Soc. Pierre Génin et Cie]. Франц. пат. 1067606, 17.06.54 [Verres et réfract., 1954, **8**, № 6, 321—322 (франц.)]

Переплетение стеклоткани характеризуется просветами по основе < 4 *мм*, а по утку < 2 *мм*, с кол-вом узлов < 80 на *см*^{2}, с равномерной раздвижкой на узлах. Благодаря такому переплетению создается возможность натягивать ткань, не вызывая удлинения нитей. С. И.

26478 П. Способ получения стекловолокна (Method and apparatus for making fibres from glass) [Owens-Corning Fiberglass Corp.]. Англ. пат. 704180, 17.02.54 [Glass, 1954, **31**, № 5, 237 (англ.)]

Горючую смесь газов сжигают в камере, продукты сгорания выпускают через узкое отверстие в форме горячей струи с большой скоростью. Стеклянные нити подаются крестообразно в струю через смежные загрузочные отверстия. Выдвинутый конец нити размягчается теплом струи газов. Расплавленное стекло растягивается силой дутья. Нити нагреваются перед поступлением в струю до т-ры, приближающейся, но не достигающей т-ры размягчения. Н. П.

26479 П. Электропечь для получения стеклянного войлока (Elektrischer Schmelzofen mit Elektrodenheizung, insbesondere zur Erzeugung von Glaswolle) [Società per Azioni Vetreria Italiana Balzaretti

Modigliani]. Пат. ФРГ 908184, 1.04.54 [Glas-Email-Keramo-Technik, 1954, 5, № 5, 193 (нем.)]

Электроплавильная печь отличается тем, что в различных ее частях можно получить заданную высокую т-ру; электроды располагаются в печном пространстве таким образом, что в требуемых местах создаются узкие, регулируемые в поперечном сечении потоки стекла; электрич. ток, проходя через стекломассу, нагревает ее до требуемой высокой т-ры. С. И.

26480 П. **Армированные стеклопластики на неорганических связующих.** Слейтер (Reinforced inorganic molded products. Slayter Games) [Owens-Corning Fiberglas Corp.]. Пат. США 2703762, 8.03.55

Стеклопластики с неорганич. связующими получаются путем загрузки в форму смеси, содержащей до 12 вес. % стеклянного волокна и Mg-соединений в виде окиси Mg, гидрата окиси Mg и сернокислого Mg. При нагревании выше 71° выделяемая из последнего кристаллизационная вода делает смесь достаточно пластичной. Прессование происходит при 71—93° и давл. 70—420 *кг/см²*. С. И.

26481 П. **Спай стекла с металлом.** Бреднер, Симс (Glass-to-metal seals. Breadner R. L., Simms C. H.) [General Electric Co., Ltd]. Англ. пат. 716927, 20.10.54 [J. Appl. Chem., 1955, 5, № 4, i574 (англ.)]

Обработанный на конус (3—5°) по толщине конец Al-трубки вставляется в соответствующее конич. отверстие детали из неокисляющегося (напр., Fe-Cr-Ni) металла, который нагревается примерно до 625°. Конец стеклянной трубки размягчается на суженном конце Al-трубки и затем раздувается в месте контакта с жароупорным металлом для образования спая. Для этой цели применяется стекло, обладающее при 625° вязкостью 10^8 *пуаз*, имеющее состав (вес. %): SiO_2 55,5, PbO 30,0, Al_2O_3 1,0, Na_2O 5,2, K_2O 7,5, CaO 0,5, MgO 0,3. С. И.

26482 П. **Спай стекла с металлом.** Кокс (Glass to metal seal and parts thereof and method of making same. Cox Irvin W.) [Cutler-Hammer, Inc.]. Пат. США 2677877, 11.05.54

Металлическая деталь, предназначенная для спайки с тугоплавким стеклом, состоит из совместно отформованных двух слоев. Первый представляет собой сплав Fe (в %): с Ni 29, Co 17, Mn 0,3 и имеет коэфф. расширения, близкий к коэфф. расширения стекла. Второй, более тонкий слой, представляющий собой сплав Fe (в %): с Ni 42 и Cr 6, прочно спаивается со стеклом. С. И.

26483 П. **Металлизация поверхности керамических материалов.** Барнард, Бакли (Metallising the surfaces of ceramic bodies. Barnard Roy Mayne, Buckley Sidney Ernest) [International Standard electric Corp.]. Пат. США, 2706682, 19.04.55

Способ получения керамич. материала, покрытого в части поверхности прочно закрепленным слоем металла из группы Ag, Cu, Fe и Ni, состоит в том, что порошкообразная смесь каолина, талька и двуокиси Ti спекается совместно с порошкообразными окислами указанных металлов в твердый материал, который затем нагревается выше т-ры плавления указанных окислов, которые в восстановительной среде восстанавливаются до металла. С. Т.

26484 П. **Усовершенствования, относящиеся к электрическим лампам накаливания или разрядным трубкам** (Improvements in or relating to electric incandescent lamps or discharge tubes) [N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken]. Инд. пат. 49212, 29.10.53

Для соединения двух отдельных стеклянных частей рекомендуется стекло, содержащее 65% SiO_2 и почти 12% 2-валентных окислов, таких как PbO, BaO, SrO, CaO, ZnO и MgO, из которых 50% составляют BaO и 15—20% щел. окислы, третья часть которых состоит из K_2O, 0—3% B_2O_3, ~ 5% PbO и 0,5% F. В. Д.

26485 П. **Метод улучшения поляризации пьезоэлектрических материалов.** Ден (Method of improving the polarization of piezoelectric materials. Dehn F. B.), [Globe-Union, Inc.]. Англ. пат. 706993, 07.04.54 [J. Appl. Chem., 1954, 4, part 8, ii 217 (англ.)]

На керамику из $BaTiO_3$ прикладывается оптимальное напряжение (определенное эмпирически) в процессе охлаждения ее от т-ры выше точки Кюри до т-ры ниже точки Кюри. В. Р.

26486 П. **Изоляционный материал и способ его производства** (Matiére isolante et son procédé de fabrication) [Soc. d'Études pour Revêtements Chimiques et Imprégnations]. Франц. пат. 1037539, 17.09.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 34, 7755 (нем.)]

Изоляционный материал из асбеста (~70%) и твердеющей при нагреве смолы (~30%). Бакелит смешивают с ускорителем твердения (к-та, кислая соль), а затем с указанным кол-вом асбестового волокна, особенно имеющего высокое содержание MgO, а также в некоторых случаях с другими заполнителями — слюдой или SiO_2 (~25% от веса всей смеси), избегая при этом нагрева, и прессуют при 150° и 300 *атм*. Е. Ш.

26487 П. **Керамические композиции.** Гремингер, Силвернейл (Ceramic compositions. Greminger George K., Jr, Silvernail Lloyd H.) [The Dow Chemical Co.]. Канад. пат. 506439, 12.10.54

Композиции керамич. глазурей, включающие композиции остеклованных эмалей, суспендируются в р-рителе, содержащем ≥0,1 вес. % метилцеллюлозы и самое меньшее 1 вес. ч. одного из соединений: полиэтиленового гликоля с мол. весом выше 2000 и полипропиленового гликоля с мол. весом выше 700 на каждую весовую часть метилцеллюлозы. Композиции также могут суспендироваться в р-рителе, содержащем примерно 1—3 вес. ч. одного из следующих соединений: полиэтиленового гликоля с мол. весом выше 2000 и полипропиленового гликоля с мол. весом выше 700 на каждую весовую часть метилцеллюлозы. Г. М.

26488 П. **Способ обжига керамических деталей для преобразователей.** Вильямс (Procédé de cuisson de pièces en matières céramiques pour la constitution de transducteurs. Williams Alfred L. W.) [The Brush Development Co.]. Франц. пат. 1058989, 22.03.54 [Ind. céram., 1954, № 454, 14d (франц.)

Способ, позволяющий обжигать изделия больших размеров без деформации, трещин и осечек. Деталь отформованная почти исключительно из титаната бария нагревается до т-ры обжига, будучи погруженной в жидкое Sn или Pb, имеющих более высокий уд. вес, чем детали после обжига. С. Т.

26489 П. **Изделия из карбида кремния и методы их получения.** Николсон (Bonded silicon carbide articles and method of making same. Nicholson Kenneth C.) [Carborundum Co.]. Канад. пат. 508526, 28.12.54

Метод получения огнеупорных изделий из SiC состоит в формовке зерен SiC с небольшим кол-вом временной связки, просушивании полученного отформованного изделия в нагревательной камере вместе со смесью ZrC, BC и SiC, с последующим нагреванием изделий и смеси карбидов в инертной газовой среде до т-ры (~2000°), при которой смесь карбидов расплавляется и заполняет поры вышеуказанных отформованных изделий из SiC. В. К.

26490 П. **Способ получения огнеупоров типа муллита.** Даплин, Нортон (Sätt att tillverka eldfasta föremål av mullittypen. Duplin V. J.,

Jr, Norton C. L., Jr) [The Babcock and Wilcox Co.]. Швед. пат. 148977, 22.02.55

Способ получения огнеупора смешением молотого отощающего огнеупорного материала со связкой, формованием смеси, сушкой ее и обжигом отличается тем, что отощающий материал представляет собой муллит с хорошо образованными кристаллами, который получают сплавлением сырья, содержащего Al_2O_3 и SiO_2 в отношении, соответствующем теоретич. составу муллита, и $>$ 1 вес. % соединений Fe и Ti; а связка состоит из тонкоразмолотого чистого Al_2O_3 и глины, содержащей $\geqslant$ 50% всей Al_2O_3 связки с величиной зерна 0,043 *мм*. К. Г.

26491 П. Огнеупорный материал и метод его изготовления. Тизел (Refractory material and method of making. Teasel Chester C.) [National Foundry Sand Co.]. Канад. пат. 504006, 29.06.54

Пластичная огнеупорная футеровка для печи составляется из следующих материалов (в вес.%): 1) цирконового песка 10, молотого циркона 66,67, дробленой кварцевой породы 20, составного связующего из пластичной огнеупорной глины, комковой глины и каолина 1,67, бентонита 1,67 совместно с силикатом Na и водой, в кол-ве, необходимом для получения требуемой текучести; 2) цирконового песка 76,67, кварцевой породы 20, бентонита 1,67% и 1,67% составного связующего из пластичной огнеупорной глины, комковой глины и каолина, совместно с силикатом Na и водой в кол-ве, необходимом для получения требуемой текучести. Метод изготовления огнеупорного кирпича заключается в смешивании (в. %): цирконового песка 76,67, кварцевой породы 20, бентонита 1,67, пластичной огнеупорной глины 1,67, а также силиката Na и воды, прессовании смеси под давлением в отдельные формы, нагреве до 100° и выдержке до тех пор, пока формы станут практически сухими, и обжиге при т-ре в пределах 1566 — 1704°. Огнеупорный состав, образующийся из (в вес.%): цирконового песка 20—60, молотого циркона 40—80, кварцевой породы 2—20, пластичной огнеупорной глины 0,5—15, бентонита 0,5—10, силиката Na 0,5—15, воды в кол-ве, необходимом для получения требуемой текучести. Г. Ф.

26492 П. Способ производства высокоогнеупорного динаса. Трёмель (Verfahren zum Herstellen hochfeuerfester Silikaerzeugnisse. Tröm e l Gerhard) [Max-Planck-Institut für Eisenforschung]. Пат. ФРГ 881477, 29.06.53 [Glas-Email-Keramo-Technik, 1953, № 8, 305 (нем.)]

Для получения динаса высокой огнеупорности рекомендуется применять в качестве сырья кварциты с большим содержанием глинозема. При подготовке массы, к кварцитам добавляют фосфорную к-ту, играющую роль связки, а также переводящую глинозем в ортофосфат алюминия. Фосфорную к-ту следует прибавлять в кол-ве, обеспечивающем переход всего глинозема, присутствующего в массе, в ортофосфат. А. П.

26493 П. Кристобалитовый раствор. Икеноуэ (Cristobalite mortar. Ikenoue Tsune) [Kurosaki Ceramic Co.]. Япон. пат. 836, 27.02.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 4, 2341 (англ.)]

Раствор состоит (в %): из кристобалита 88, «земли Кибуши» 9, бентонита 1, обожженного гипса 1 и растворимого стекла 1. Гранулометрич. состав продукта: 80% фракций$<$70 μ и 20% 70—100 μ в диаметре. И. З.-Я.

26494 П. Кислотостойкая уплотняющая обмазка. Тёйфель (Säurefeste Dichtungspaste. Teufel Karl). Пат. ФРГ 885293, 3.08.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 8, 1797 (нем.)]

Обмазка для уплотнения болтов и винтов состоит из вазелина, жидкого стекла, Mg и незначительного кол-ва окиси Pb. П. З.

26495 П. Способ увеличения теплоизоляции строительных деталей. Хофбауэр (Verfahren zur Steigerung des Wärmeschutzes von Bauteilen. Hofbauer Georg). Австр. пат. 181409, 15.03.55 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 10, 7216 (англ.)]

Теплоизоляционные свойства строительных деталей, напр. кирпича, дерева, плит и т. д., могут быть улучшены без уменьшения водопроницаемости посредством нанесения сильно отражающего лака с металлич. пигментом, напр. алюминиевого лака. Лак наносится или непосредственно на строительную деталь распылением, или на тесьму (ленту), которой покрывают деталь. И. К.

См. также: Силикаты 25302—25307, 28054. Вяжущие материалы 27927. Др. вопр. 27953, 27955

ПОЛУЧЕНИЕ И РАЗДЕЛЕНИЕ ГАЗОВ

26496. К вопросу о сжижении газов. Кадержавек (Příspěvek ke zkapalňování plynu. Kadeřávek F.), Chem. průmysl, 1955, 5, № 8, 326—330 (чеш.)

Рассмотрен процесс сжижения газов и выявлены условия миним. затраты энергии. Е. С.

26497. Промышленные процессы, применяемые на заводах фирмы SCGP. — (Procesos industriales de la «Société Chimique de la Grande Paroisse».—), Rev. industr. y fabril, 1953, **8**, № 79, 228—237 (исп.)

Описаны способы получения H_2 электролизом воды, методом глубокого охлаждения из коксового газа, конверсией углеводородов водяным паром, частичным окислением углеводородов, конверсией CO. Кратко изложены процессы синтеза NH_3, произ-ва HNO_3, NH_4NO_3, NH_4Cl, соды, светильного газа и процессы перегонки битуминозных сланцев. Г. Р.

26498. Поведение карбида кальция в сухих генераторах. Хаузер (Über das Verhalten von Kalziumkarbid in Trockenentwicklern. Hauser Oskar), Mitt. Chem. Forschungs inst. Wirtsch. Österr., 1954, **8**, № 4, 94—96 (нем.)

Рассматривается зависимость свойств CaC_2 от его структуры и состава в условиях работы сухих генераторов C_2H_2. Оптимальная т-ра выходящего C_2H_2 ~92°. Повышение т-ры приводит к полимеризации C_2H_2, а понижение — к увлажнению $Ca(OH)_2$. Пористость CaC_2, обусловленная повышенным содержанием C, почти не влияет на выход C_2H_2. Выход C_2H_2 зависит от степени измельчения CaC_2. Лучше всего генератор работает при величине кусочков CaC_2 25—50 *мм* или 50—80 *мм*. При более крупных кусках наблюдаются перегрев и заниженный выход C_2H_2 из-за образования корок из $Ca(OH)_2$. Удаление корок производится механически (во вращающихся барабанах). С. Я.

26499 П. Способ разделения газовых смесей сжижением и ректификацией. Этьенн (Verfahren zur Trennung von Gesgemischen in der Kälte durch Verflüssigung und Rektifikation. Etienne Alfred) [L'Air Liquide, Soc. An. pour l'Etude et l'Exploitation des Procédés Georges Claude]. Пат. ФРГ 915456, 22.07.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 9, 2038—2039 (нем.)]

Способ разделения газообразной или паро-жидкостной смеси на две фракции в двух ректификационных колоннах, работающих под различными давлениями. Смесь поступает в колонну низкого давления (НД); дистиллат этой колонны поступает для дальнейшей ректификации в колонну высокого давления (ВД), а нижний продукт используется как хладагент в конденсаторе колонны ВД. В колонне ВД получают в качестве дистиллата наиболее летучую фракцию, а нижний продукт этой колонны поступает для орошения колонны НД. Г. Р.

26500 П. Процесс разделения газовых смесей. Вильямс (Process for separation of gases. Williams Virgil C.) [Mississippi River Fuel Corp.]. Пат. США 2713780, 26.07.55

В установке для разделения газовой смеси, содержащей углеводороды, процесс ректификации осуществляется при повышенном давлении и низкой т-ре, причем смесь поступает в колонну частично сконденсированной в результате охлаждения ее в системе теплообменников. Необходимое для ректификации тепло получают за счет охлаждения части смеси в теплообменном устройстве, после чего использованная для этой цели смесь вводится в колонну вместе с основным потоком. Ю. П.

26501 П. Способ отогревания установок для разделения газовых смесей. Шиллинг (Method for defrosting gas separation systems. Schilling Clarence J.) [Air Products, Inc]. Пат. США 2663168, 22.12.53

Для очистки циркулирующего в системе газа от загрязнений, удаляемых из отогреваемой установки глубокого охлаждения, рекомендуется охлаждать газ до т-ры, лежащей ниже точки замерзания примесей, но выше нормальной рабочей т-ры в установке. Для этой цели используется теплообменник, в котором осуществляется теплообмен между циркуляционным газом, выходящим из отогреваемой установки, и направляющимся в нее газовым потоком. Ю. П.

26502 П. Очистка аргона. Ито (Purification of argon. Ito Tadao) [Nippon Electrical Metallurgy Co.]. Япон. пат. 2071, 19.04.54 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 4, 2689 (англ.)]

Смесь KCl, $MgCl_2$ и $BaCl_2$, взятых в соотношении, необходимом для образования $2KCl \cdot BaCl_2$ и $KCl \cdot MgCl_2$, расплавляют при 500° и подвергают электролизу при 12 *в* и 30 *а*; в катодном пространстве получается Ba, а в анодном — Cl_2. Аргон, содержащий 8% O_2 и 12% N_2, вводится в катодное пространство; образуются BaO и Ba_3N_2 и получ. аргон чистотой 99,8%. Г. Р.

26503 П. Приготовление растворов C_2H_2 и SO_2, их хранение и транспортировка. Смеделунд (Verfahren zum Herstellen von Lösungen von Azetylen und Schwefeldioxyd für Aufbewahrungs-, Lagerungs- und Transportzwecke. Smedslund Tor Halfdan) [Aktiebolaget Centrallaboratorium-Keskuslaboratorio Osakeyhtiö]. Пат. ФРГ 876397, 11.05.53 [Chem. Zbl., 1953, **124**, № 46, 7888 (нем.)]

Предлагается применить диметилсульфоксид или пропитанный им пористый материал в качестве р-рителя C_2H_2, SO_2 при их хранении и транспортировке. Н. А.

См. также: 25047, 25065, 26124, 26125

ПОДГОТОВКА ВОДЫ. СТОЧНЫЕ ВОДЫ

26504. Вода — основной природный ресурс. Кирстед (Water, a basic natural resource. Keirstead Ralph E.), J. Chem. Educ., 1955, **32**, № 2, 99—102 (англ.)

Некоторые данные о потреблении воды в США.

26505. Вода и химическая промышленность. Куросава (水と化學工業學.黒澤俊一)., 化學工學. Кагаку когаку, Chem. Engng (Tokyo), 1955, **19**, № 3,122—125 (япон.)

26506. Образование иридирующей пленки на поверхности железосодержащих вод. Курцвейль, Экснер (Irisierende farbige Oberflächenhäute auf eisenhaltigen Wässern. Kurzweil H., Exner H.), Gesundh.-Ingr, 1954, **75**, № 11/12, 196—198 (нем.)

На поверхности водоемов при конц-ии Fe в воде порядка 1—2 *мг/л* и малоподвижном состоянии поверхности иногда наблюдается образование иридирующей пленки (ИП); Fe в такой воде присутствует в основном в коллоиднодисперсном состоянии. Образованию ИП на поверхности способствуют некоторые бактерии и их продукты обмена, а также грубодисперсные всплывающие примеси воды как органич., так и неорганич. происхождения. О. М.

26507. Практические методы борьбы с водорослями и гидробионатами. Барч (Practical methods for control of algae and water weeds. Bartsch A. F.), Public Works, 1955, **86**, № 2, 86—87, 144—146, 148 (англ.)

Увеличение спуска сточных вод в открытые водоемы и широкое применение в быту фосфорсодержащих детергентов повышает конц-ию в воде водоемов биогенных элементов, что способствует бурному развитию в них диатомовых и синезеленых водорослей и различных гидробионтов. Удаление P из сточных вод является эффективной мерой борьбы с развитием водорослей. Рекомендуется обработка водоемов $CuSO_4$ перед их «цветением». Во избежание быстрого осаждения Cu рекомендуется вводить его в воду вместе с цитратом натрия. Доза $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 0,3 *мг* на 1 *л* воды верхнего 30 *см* слоя при щелочности <1 *мг-экв/л* и 2 *мг/л* при щелочности >1 *мг-экв/л*. В настоящее время испытывается новый альгицид (2,3 дихлорнафтохинон), селективно действующий на синезеленые водоросли. В качестве средств борьбы с гидробионтами испытываются ортодихлорбензол, трихлорбензол и мышьяковистые препараты. В. К.

26508. К вопросу фторидирования питьевой воды. Крузе (Zur Frage der Fluorierung des Trinkwassers. Kruse Heinr), Gesundh.-Ingr, 1954, **75**, № 19/20, 323—329 (нем.)

Для предотвращения заболеваний зубов (как кариоза, так и флюороза) конц-ия F в питьевых водах должна быть в пределах 0,7—1,5 *мг/л*. Такое содержание является также эффективным против заболевания рахитом. При фторидировании воды общая конц-ия F в обработанной воде должна быть 1,2—1,3 *мг/л* зимой и 0,6 *мг/л* летом. Фторидирование производится в основном при помощи реагентов: NaF и Na_2SiF_6 (в сухом виде), а также HF и H_2SiF_6 (в виде жидкости). Приводятся характеристика и технич. условия на перечисленные реагенты. О. М.

26509. Концентрация фтора в питьевой воде в Финляндии. Касанен (Juomaveden fluoripitoisuudesta Suomessa. Kasanen Antero), Duodecim, 1955, **71**, № 6, 777—783 (фин.; рез. англ.)

26510. Фторидирование питьевой воды в Англии. Лонгуэлл (Fluoridation of domestic water supplies assessment and maintenance of the dose to be applied. Longwell J.), Water and Water Engng, 1955, **59**, № 710, 152—154 (англ.)

Приводятся данные о мероприятиях по массовому внедрению фторидирования (Ф) питьевых вод в Англии; освещается опыт применения Ф в США, на основе которого даются рекомендации для проведения технологич. процесса Ф (возможность совмещения с хлорированием, эффективное перемешивание воды с реагентом, используемые реагенты и др.). О. М.

26511. Очистка воды в Кембридже, Массачусетс. Теркотт (Water purification in Cambridge, Massachusetts. Turcotte David H.), J. New England Water Works Assoc., 1955, 69, № 2, 191—196 (англ.)

О развитии водоснабжения в г. Кембридже с 1856 г. до настоящего времени. Н. В.

26512. Борьба с запахом воды путем обработки двуокисью хлора. Круз (More about «quick chlorine

dioxide». Kruse Cornelius W.), Water and Sewage Works, 1954, **101**, № 10, 458—459 (англ.)

Описывается опыт борьбы с запахом воды одного водоема путем обработки ее $NaOCl_2$. См. также РЖХим, 1954, 15191. О. М.

26513. Содержание фтора в водах и распространение кариоза в провинции Беневенто. Матера, Орацко (Sul contenuto in fluoro nelle acque e sulla diffusione della carie dentale in provincia di Benevento. Matera A., Orazzo C.), Ann. sanita pubblica, 1954, **15**, № 4, 773—778 (итал.; рез. англ., франц., нем., исп.)

Установлена корреляция между недостаточной конц-ей F в питьевых водах и заболеваемостью кариозом в провинции Беневенто. Сравнение двух методов определения F показало, что объемный метод (по Феллембергу) более точен, однако менее удобен чем колориметрический. О. М.

26514. О нормах минерализации питьевых вод Западной Туркмении. Глазнек А. Р., Гигиена и санитария, 1955, № 3, 52—53

Воды Западной Туркмении содержат микроэлементы, влияние которых на человеческий организм не изучено. Конц-ия солей в источниках сильно меняется по сезонам. Автор считает недопустимым использование для централизованного водоснабжения вод, не удовлетворяющих требованиям ГОСТ 2874-55. В. К.

26515. Обработка воды реки Темзы, принятая на новой станции Мидльсексе.— (New chemical treatment of Thames water.—), Surveyor, 1955, **114**, № 3289, 257—258 (англ.)

По новой схеме в воду вводится 30 *мг/л* $Al_2(SO_4)_3$ и 2 *мг/л* активированной кремнекислоты. Вода последовательно проходит через осветлители со взвешенным осадком, затем через префильтры и медленные фильтры. Фильтрат хлорируется дозой хлора, превышающей необходимую для связывания в дихлорамины всего содержащегося в воде $NH^+{}_3$. Избыток хлора связывается сернистым газом. В. К.

26516. Улучшение качества воды г. Роттердама путем коагуляции. Молт (Coagulation process gives Rotterdam better water. Molt E. L.), Municip. J., 1955, **63**, № 3248, 1364—1365, 1367 (англ.)

До конца 1953 г. очистные сооружения водопроводной станции г. Роттердама состояли из префильтров и медленных фильтров, часто работавших неудовлетворительно. С начала 1954 г. прежняя система успешно заменена коагуляцией $FeCl_3$ с предварительным ступенчатым хлорированием. Примененный коагулятор является побочным продуктом электрохим. произ-ва. По основным показателям (вкус, запах, цветность, окисляемость) качество очищ. воды повысилось, за исключением аммиака, конц-ия которого в летний период, хотя и $< 0{,}1$ *мг/л*, все же несколько выше, чем при прежней очистке. О. М.

26517. Отложение солей в паровых турбинах и котлах, Гейслер (Salzablagerungen in Dampfturbinen und Kesselanlagen. Geissler Th.), Energie (München), 1955, **7**, № 4, 105—111 (нем.)

Солевые отложения в теплосиловых установках в основном подразделяются на: а) отложения в пароперегревателе (ПП); б) отложения в проточной части турбин. В ПП (т-ра 450—600°) отлагаются преимущественно в-ва, которые выносятся потоком пара вместе с мельчайшими капельками воды и имеют малую растворимость в паре. Зависимость состава отложений в ПП от давления характеризуется следующими ориентировочными данными: при повышении давления от 20 до 140 *ат* содержание Na_2SO_4 в отложениях повышается от ~40 до 90%, содержание окислов Fe ($Fe_2O_3 + Fe_3O_4$) уменьшается с ~40 до ~5%, содержание NaOH уменьшается с ~10 до ~5%. Механизм отложения солей на лопатках турбин в различных ее ступенях в настоящее время полностью не выяснен; повидимому, он сводится к выпадению в-в из парового р-ра, становящегося пересыщ. по отношению к ним по мере понижения давления пара и появления жидкой фазы (влажности). Приводятся данные по качеству пара, при котором практически солеотложения в турбинах не имеют места (в *μг/кг* пара): NaCl 300, Na_2SO_4 200, SiO_2 10, Cu 2. Хим. и структурный анализы отложений из турбин показали, что в ступенях высокого давления (т-ра~ 500—300°) отлагаются преимущественно (в %): Na_2SO_4 7,4, частично Na_2SiO_3 ~1,6, беркеит $Na_2CO_3 \cdot 2Na_2SO_4$ 2,3, акмит $Na_2O \cdot Fe_2O_3 \cdot 4SiO_2$ 5,2, β-натрийбисиликат $Na_2Si_2O_5$ 18,4 и NaCl 22,6; в ступенях низкого давления (т-ра ~300—50°) частично отклыдываются 4 последних перечисленных в-ва, но в основном α-кварц 29,8, аморфная SiO_2 21,6 и кристобалит — SiO_2 3,6%. См. также РЖХим, 1955, 30800, 52720. О. М.

26518. Применение Н-катионита при определении чистоты пара. Лейн, Ларсон, Панки (Hydrogen exchange resin for steam purity testing. Lane R. W., Larson T. E., Pankey J. W.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 1, 47—50 (англ.)

Контроль за чистотой пара котлов по электропроводности затруднен присутствием в нем NH_3, аминов (при аминировании питательной воды) и CO_2. Рекомендуется проводить измерение электропроводности конденсата пара после пропускания его через Н-катионит (полистирольная смола) и кипячения для удаления CO_2. В. К.

26519. Внутрикотловая обработка воды. Ольчаковский (Zmiękczanie wody wewnątrz kotła. Olczakowski Władysław), Gospod. weglem, 1955, **4**, № 10, 214—217 (польск.)

Общие сведения по внутрикотловой обработке воды щел. реагентами с описанием схем ввода реагентов и термосифонного шламоудаления из котла. Г. К.

26520. Внутрикотловая обработка воды. Мартьянов М. М. В сб.: Подготовка воды для питания котлов паровозов. М., Трансжелдориздат, 1955, 111—137

Даны рекомендации по проведению внутрикотловой обработки воды щел. реагентами на паровозных котлах. Приводятся ф-лы для подсчетов расхода реагентов и размера продувки. Освещаются мероприятия, направленные на улучшение водн. режима котлов. Г. К.

26521. О дозировке осадителей при внутрикотловой обработке воды в вертикально-цилиндрических котлах низкого давления. Герцык И. Р., Верникдуб Ф. И., Вартбаронов О. Р., Тр. Ростовск. ин-та. инж. ж.-д. трансп., 1955, № 19, 51—59

В результате проведенного теплохим. испытания котла Шухова установлены дозировки щел. реагентов и режим продувок котла. Г. К.

26522. Автоматический дозатор антинакипина. Ильичев А. Г. В сб.: Подготовка воды для питания котлов паровозов. М., Трансжелдориздат, 1955, 42—49

Описаны устройство и принцип действия дозатора для подачи р-ра антинакипина в тендер паровоза. Испытания, проводившиеся в производственных условиях в течение 2 лет, показали, что дозатор работает хорошо. Г. К.

26523. Образование и гашение пены в паровозных котлах. Активаторы пеногасителей. Радвинский М. Б. В сб.: Подготовка воды для питания котлов паровозов. М., Трансжелдориздат, 1955, 52—62

В лабор. автоклаве (8 *ата*) исследовалось влияние примесей, содержащихся в испаряемой воде ($NaOH$, Na_2SO_4, $CaCO_3$, $Mg(OH)_2$), на унос воды с паром. Выяснено, что взвешенные в-ва усиливают унос только в воде с высокой конц-ей электролитов. Повышение интенсивности обогрева резко увеличивает унос. Применяемые для разрушения пены пеногасители быстро теряют свою активность в присутствии шлама. Установлена возможность увеличения продолжительности действия пеногасителей путем добавок спец. активаторов, из которых наиболее действенными оказались сульфитцеллюлозный щелок и таннин. Рекомендуется вводить в котел 1—1,5 вес. ч. активатора на 1 вес. ч. добавляемого пеногасителя. Г. К.

26524. Ионный обмен. Хистер, Филлипс (Ion exchange. Hiester Neven K., Phillips Russell C.), Chem. Engng, 1954, **61**, № 10, 161—180 (англ.)

Обзор литературных данных по ионному обмену, материалам, оборудованию, технологии и области применения ионного обмена. Библ. 56 назв. О. М.

26525. Кривые вымывания для частично насыщенного слоя ионита. Баддор, Голдстейн, Эпстейн (Elution from partly saturated ion exchange columns. Baddour R. F., Goldstein D. J., Epstein P.), Industr. and Engng Chem., 1954, **46**, № 10, 2192—2195 (англ.)

Описаны точный и приближенный методы расчета кривых вымывания для слоя ионита, частично насыщ. H^+ и Na^+, экспериментально проверенные на смоле «Dowex 50». Л. П.

26526. Эксплуатация водоочистителей ВНИИСП. Колосков С. П., Спирт. пром-сть, 1955, № 2, 15—19

Освещается опыт эксплуатации водоочистителей системы ВНИИСП на спиртовых з-дах. И. Б.

26527. Интенсификация процесса осаждения карбоната кальция при умягчении воды. Мак-Коли, Элайассен (Accelerating calcium carbonate precipitation in softening plants. McCauley Robert F., Eliassen Rolf), J. Amer. Water Works Assoc., 1955, **47**, № 5, 487—493 (англ.)

При осаждении карбоната кальция в процессе содо-известкового умягчения воды процесс выпадения $CaCO_3$ может быть значительно интенсифицирован путем рециркуляции шлама, перемешивания и поддержания pH в пределах 9,8—10,2. При этих условиях равновесие практически достигается через 20 мин. (остаточная конц-ия Ca^{2+} порядка 0,3—0,5 *мг-экв/л*). О. М.

26528. Обработка воды в оборотных системах водоснабжения нефтеперерабатывающих заводов. Довжук Г. Т., Энерг. бюл., 1955, № 8, 8—10

Отмечается неэффективность борьбы с накипеобразованием в системах оборотного водоснабжения нефтеперерабатывающих з-дов путем продувок системы. Рекомендуется сочетать продувку с хим. обработкой воды (фосфатирование, хлорирование, подкисление). Г. К.

26529. Использование выхлопных газов для очистки охлаждающей воды на газомоторных компрессорных станциях. Говардовский Б. М., Нефт. х-во, 1955, № 7, 81—82

Освещается положительный опыт применения выхлопных газов компрессорных станций для карбонизации охлаждающей воды. Г. К.

26530. Детергенты и наполнители, осложняющие очистку сточных вод. Глойна (Types of detergents and builders contributing to waste treatment problems. Gloyna Earnest F.), Public Works, 1954, **85**, № 12, 85—86, 118—119 (англ.)

Отмечаются затруднения при очистке сточных вод и водоподготовке, обусловленные широким применением детергентов в пром-сти и коммун. хоз-ве. Используются все типы детергентов (анионоактивные, катионоактивные и неионогенные) и особенно широко анионоактивные (различные ароматич. сульфокислоты и сульфаты многоатомных спиртов, получаемые гидрированием жиров с 10—14 атомами углерода). Моющие средства и эмульгаторы, выпускаемые в продажу, содержат значительный процент наполнителей и активных добавок (поли- и пирофосфаты, щелочи, бура, крезол и ряд других в-в). В. К.

26531. Инфильтрация в канализационные сети. Велзи, Спрейг (Infiltration specifications and tests. Velzy Charles R., Sprague Joshua M.), Sewage and Industr. Wastes, 1955, **27**, № 3, 245—256 (англ.)

Значение снижения инфильтрации грунтовых вод в канализационные сети возрастает по мере расширения очистки сточных вод. Обследованием установлено, что инфильтрационные расходы воды в некоторых сетях достигают 25 и даже 50% всего расхода сточных вод, поступающих на очистные сооружения. Авторы считают, что средние инфильтрационные расходы колеблются от 8,3 до 11,8 *м³/сутки* на 1 *км* сети диам. 200 *мм*, от 10, 7 до 14 *м³/сутки* на 1 *км* сети диам. 300 *мм* и от 23 до 28 *м³/сутки* на 1 *км* сети диам. 600 *мм*. В. К.

26532. Удаление радиоактивного стронция в процессе содо-известкового умягчения воды. Мак-Коли, Элайассен (Radioactive-strontium removal by lime-soda softening. McCauley Robert F., Eliassen Rolf), J. Amer. Water Works Assoc., 1955, **47**, № 5, 494—502 (англ.)

Радиоактивный Sr^{90} является долгоживущим изотопом (период полураспада 25 лет) и поэтому его допустимая конц-ия установлена (в равновесии с Y^{90}) в $8 \cdot 10^{-4} \mu$ *кюри* на 1 *л* воды, что соответствует $5 \cdot 10^{-8}$ *мг/л*. Sr^{90} может быть удален из загрязненных или природных вод путем соосаждения с Ca в виде карбонатов; при этом образуются различные смешанные кристаллы. В условиях горячего содо-известкования (т-ра $> 90°$, pH $\sim 9,8—10,0$) образуются смешанные кристаллы арагонита — стронцианита орторомбич. системы; в условиях холодного содо-известкования смешанные кристаллы кальцита — стронцианита гексагональной системы. При обработке воды обычно применяемыми дозами $Ca(OH)_2$ и Na_2CO_3 радиоактивность, вызванная присутствием Sr^{90}, снижается на 50%. Повторная обработка умягченной воды, содержащей избыток Na_2CO_3 (1 *мг-экв/л*), небольшими кол-вами $CaCl_2$ приводит к дальнейшему снижению радиоактивности, напр. при 10-ступенчатом введении $CaCl_2$ радиоактивность снижается на 99,9%. Присутствие нерадиоактивного Sr ($\leqslant 10$ *мг/л*) не оказывает влияния на удаление Sr^{90}, ранее выпавший шлам оказывает благоприятное действие. О. М.

26533. Обезвреживание радиоактивных сточных вод путем испарения с использованием теплового насоса. Мановиц, Ричардс, Хорриган (Vapor compression evaporation handles radioactive waste disposal. Manowitz Bernard, Richards Powell, Horrigan Robert), Chem. Engng, 1955, **62**, № 3, 194—196 (англ.)

Для обезвреживания радиоактивных сточных вод в июне 1953 г. в Брукгавене была сооружена испарительная установка производительностью 1,115 *т/час*, работающая с использованием теплового насоса. Пар (давл. 1,1 *ата*), получаемый в испарителе из радиоактивной сточной воды, проходит через спец. сепаратор, заполненный стеклянной ватой. Тепловым насосом пар из сепаратора подается в испаритель, а затем в теплообменник, где конденсируется и при т-ре $\sim 25°$ сбрасывается в сток. На 1 *т* конденсата затрачивается 30 *квт-ч* электроэнергии и 25 *кг* пара низкого давле-

ния (~2 *ата*). Вода в испарителе концентрируется примерно в 80 раз. Исследования показали, что испаритель без сепаратора не обеспечивает необходимой степени очистки (допустимая суммарная радиоактивность составляет $3 \cdot 10^{-12}$ *кюри/мл*). Перед поступлением в испаритель во избежание вспенивания воду необходимо нейтрализовать до pH~7. Концентрат из испарителя перекачивается в барабаны из углеродистой стали (емк. ~ 200 *л*), смешивается 30 мин. с цементом (95 *л* концентрата на 172 *кг* цемента), выдерживается 24 часа до полного схватывания и после удаления возможной избыточной жидкости обратно в испаритель погружается на дно моря. Экономичность описанной установки весьма высока. О. М.

26534. **Конференция по фенольным водам. Ланда** (Konference o fenolových vodách. Landa Stanislav), Věst. Českosl. akad. věd, 1955, **64**, № 3—4, 167 (чеш.)

26535. **Межобластное совещание по вопросу эффективности методов очистки фенольных сточных вод коксохимических заводов УССР. Костовецкий Я. И.** (Consfatuirea interregionala in problema eficienței metodelor de epurare a apelor reziduale fenolice de la uzinele cocsochimice din R. S. S. Ucraineana, Kostovetki I. I.), An. Rom.-Sov. Ser. igienă şi organiz. sanit., 1955, Ser. 3-a, 9, № 4, 120—121 (рум.) Перевод. См. РЖХим, 1955, 55911.

26536. **Извлечение фенолов из промышленных сточных вод. Эдмондс, Дженкинс** (Recovery of phenolics from waste effluents. Edmonds Radcliffe G., Jenkins George F.), Chem. Engng Progr., 1954, **50**, № 3, 111—115 (англ.)

Авторы рекомендуют следующую схему очистки сточных вод (СВ) гидрогенизации угля, содержащих фенол (**I**): в декантере от СВ отделяются масла, затем СВ подогревается и поступает в дегазационную колонну, где при 150° происходит удаление растворенных газов (NH_3, H_2S и CO_2). После охлаждения СВ направляется в сборник оборотной воды, откуда часть СВ поступает в экстракционную колонну, где из нее экстрагируется **I** изопропиловым эфиром. Очищ. СВ сбрасывается в сток. Экстрагент, содержащий растворенный **I**, в отдельной колонне регенерируется и поступает вновь в экстракционную колонну. Извлеченный **I** собирается в виде фенольного масла. В качестве метода контроля за содержанием **I** в очищ. СВ авторы рекомендуют метод, основанный на абсорбции УФ-лучей р-ром **I** позволяющий определять **I** в конц-ии $\geqslant 0{,}0001\%$. Содержание небольшого кол-ва изопропилового эфира на результатах анализа не сказывается. Л. М.

26537. **Бактериологическое исследование организмов, развивающихся при окислении фенольных сточных вод. Линн, Пауэрс** (Bacterial studies in oxidation of phenolic wastes. Lynn G. E., Powers T. J.), Sewage and Industr. Wastes, 1955, **27**, № 1, 61—69 (англ.)

На полупроизводственной установке, состоящей из отстойника для бытовых вод, смесителя бытовых и фенольных сточных вод, аэротенков со взвешенной загрузкой и вторичного отстойника, изучалась микрофлора, преобладающая в каждом сооружении. Работа отдельных сооружений установки характеризуется следующими показателями: смеситель pH 7,51, фенол 7,0 *мг/л*, растворенный кислород 0,6 *мг/л*, БПК 193 *мг/л*; аэротенки (соответственно) 7,53; 0,16; 3,2; 112; вторичный отстойник 7,92; 0,28; 2,4; 52. Преобладающими семействами бактерий были: в смесителе — *Bacillaceae*, *Achromobacteriaceae* и *Micrococcaceae*; в аэротенках и вторичном отстойнике — *Achromobacteriaceae* и *Pseudomonadaceae*. Наблюдалось следующее распределение бактерий по физиологич. признакам: бактерии, разжижающие желатину (в % от общего числа): смеситель 13,5, 1-й аэротенк 17,5, 2-й аэротенк 0,0, вторичный отстойник 12,9; бактерии, восстанавливающие NO_3^- до NO_2^- (соответственно), 17,5; 9,4; 12,9; бактерии, ферментирующие углеводы, 20,7; 12,5; 12,5; 19,3; бактерии, разрушающие фенол, 10,8; 39,0; 38,5; 32,0; общее кол-во бактерий (10^6/*мл*) 14; 1,6; 2,5; 1,1. Ц. Р.

26538. **Вторая общегосударственная конференция по сточным водам целлюлозно-бумажной промышленности. Зеленка** (II. Celostátní konference o odpadních vodách celuloso-papírenského průmyslu. Zelenka J.), Papir a celulosa, 1955, **10**, № 1, 11—15 (чеш.)

На конференции обсуждались вопросы очистки и обезвреживания сточных вод целлюлозно-бумажной пром-сти и использования сульфитных щелоков. С. Я.

26539. **Промышленные сточные воды. Соображения об очистке и извлечении ценных веществ. Майндлер, Полсон** (Industrial wastes — suggestions for their treatment, recovery. Mindler A. B., Paulson C. F.), Plant Engng, 1955, **9**, № 2, 108—111 (англ.)

Для извлечения хроматов из сточных вод цехов гальванич. покрытий автозавода Форда и авиазавода Грумана применены иониты. Извлекая хроматы, они одновременно обессоливают р-р, который затем используется для приготовления производственных р-ров. Расходы на эксплуатацию ионитной установки, включая расходы на амортизацию оборудования и периодич. смену ионитов, составляют по з-ду Грумана 17 долларов в сутки. Расходы по удалению и обезвреживанию хромсодержащих стоков на том же з-де составляли ранее 63 долларов в сутки. Ионитная установка возвращает в произ-во ежесуточно 45,3 *кг* хромовой к-ты. Аналогичная установка на автозаводе Форда оснащена одним катионитным и анионитным фильтром диам. 0,75 *м* каждый. Высота слоя катионита в фильтре 1,8 *м*, анионита (сильноосновного) 3,3 *м*. В. К.

26540. **Обработка сточных вод химических производств.**— (Treatment of chemical wastes. The monsanto plant described to the Institute of Sewage purification.—), Surveyor, 1954, **113**, № 3241, 315—318 (англ.)

Сточные воды (СВ), получаемые при произ-ве синтетич. фенола, салициловой к-ты, аспирина, фенацетина, ангидрида и эфиров, фталевой к-ты, бензойной к-ты, дезинфекционных средств и пр., очищаются на станции очистки в Монсанто после предварительной обработки на з-де сульфитом Na (150 *г* Na_2SO_3 на 1 *л* воды при перемешивании воздухом). На станции очистки конц. и разб. СВ смешиваются, обрабатываются известью до получения pH, равного 6—8, и разбавляются речной водой для уменьшения конц-ии содержащихся в СВ фенолов. После отстаивания в первичных отстойниках (1,2 часа) вода поступает на биофильтры производительностью 729,6 $м^3$/*сутки*, затем отстаивается во вторичном отстойнике в течение 1,5 часа и направляется через прибрежные пруды в реку или частично пускается в оборот. Осадок из первичных отстойников. коагулируется техническим хлорным железом и известью и поступает для обезвоживания на иловые площадки. Через неделю он может использоваться для с.-х. нужд. Осадок, поступающий на станцию из вторичных отстойников, используется для получения активного ила. Вода с дренажных площадок присоединяется к СВ. Л. М.

26541. **Сточные воды нефтеперерабатывающей промышленности. Вильяр** (El control de la contaminación de las aguas por los residuos de refinería. Villar G. E.), Riv. combust., 1955, **9**, № 5, 462—486 (исп; рез. итал., англ., франц., нем.)

Обзор способов очистки сточных вод нефтеперерабатывающей пром-сти. Библ. 30 назв. С. С.

26542. Очистка газообразных отходов и сточных вод нефтеперерабатывающих заводов. Хаслер (Current developments in refinery waste disposal. Hassler William W.), World Petrol., 1954, **25**, № 8, 80—81, 107—108, 138, 168 (англ.)

Описываются методы контроля загрязнения воздуха газами нефтеперерабатывающих з-дов. Контролю подлежат испарения хранилищ нефти и бензина, отходящие газы котельных, отходы крекинга и т. п. В соответствии с объектом хим. контроля следует проверять содержание бензина, SO_2, H_2S, грубодисперсных в-в и др. Очистку газов от SO_2 рекомендуется проводить в скрубберах, орошаемых водой или р-ром щелочи, H_2S может быть извлечен щел. р-ром на скрубберах или окислен р-ром тиоарсената до элементарной S; газовые отходы каталитич. окисления могут сжигаться в присутствии Pt-Al-катализатора. Очистку сточных вод нефтеперерабатывающих з-дов в зависимости от состава примесей можно осуществлять различными способами. 1. Воды, содержащие нефтепродукты, рекомендуется предварительно отстаивать, а затем проводить разрушение нефтяной эмульсии нагреванием со спец. деэмульгаторами. Осадок из отстойника может быть применен в с. х., как содержащий $Ca_3(PO_4)_2$ и $CaCO_3$. Кислые осадки следует сжигать, гидролизовать горячей водой с целью получения 30—50% H_2SO_4 или разрушать при 250—650°, получая SO_2. 2. Разб. р-ры, содержащие сульфиды и меркаптаны, рекомендуется очищать продувкой паром или газом на колонне или обрабатывать химически, окисляя H_2S и меркаптаны в $S_2O_3^{2-}$ S, или осаждать их солями цинка и меди. 3. Отработанные р-ры NaOH при невозможности достаточного разбавления следует закачивать под землю. 4. Сточные воды, содержащие фенол, могут быть обработаны различными методами (экстракция р-рителями, окисление озоном, биологич. окисление активным илом и др.). Л. М.

26543. Сточные воды сахарных заводов. Кубелька, Коржан (Odpadni vody z cukrovaru. Kubelka V., Kořán V.), Chem. zvesti, 1954, **8**, № 7, 410—437 (чеш.; рез. русс., нем.)

Рассмотрена проблема очистки сточных вод (СВ) сахарных з-дов. Отмечается необходимость раздельной очистки СВ трех видов: промывных, диффузионных и конденсационных. Промывные могут быть очищены седиментацией, диффузионные — биохимич. методом Ионаша, основанным на переводе растворенных органич. в-в (сахаров) в нерастворимые в-ва, которые могут использоваться в качестве кормов. После биохимич. очистки СВ обрабатывают известью (до pH 9,5—11), осадок декантируют и высушивают. Через очищ. воду пропускают CO_2 для снижения pH до 7. СВ после очистки снова поступают в произ-во. С. Я.

26544. Сообщение о работе станции очистки сточных вод в Кливленде (Огайо) в период 1952—1953 гг. Джердел (Report on the operation and maintenance of the southerly sewage treatment plant, Clevelan Ohio, for the years 1952 and 1953 Gerdel Walter E.), Sewage and Industr. Wastes, 1955, **27**, № 8, 982—985 (англ.)

26545 К. Вода и сточные воды. Поддержание чистоты водоемов. Штрелль (Wasser und Abwasser, Reinhaltung der Gewässer. Strell Martin. München, Oldenbourg, 1955, XVI, 352S., ill., 42. DM) (нем.)

26546 Д. Исследование возможности непрерывного фторидирования питьевой воды с помощью фторбюкса. Шюле (Untersuchung über die Möglichkeit der kontinuierlichen Fluorierung des Trinkwassers mittels einer Fluorbückse. Schüle Klaus Gustav. — Diss. Med. F., Tübingen, 1953, Maschinenschr.), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, B, № 15, 1069 (нем.)

26547 П. Способ обессоливания водных растворов (Procédé pour dessalement partiel ou total de solutions aqueuses) [Metallgesellschaft A.-G.]. Франц. пат. 1069745, 12.07.54 [Chimie et industrie, 1955, **73**, № 1, 106 (франц)].

Для обессоливания водн. р-ров предлагается способ совместного NH_4 — ОН-ионирования (анионит-сильноосновной). Г. Р.

26548 П. Испытание воды на хлор. Мерсер, Эйткен (Testing of water for chlorine. Mercer D., Aitken R. W.) [Candy Filter Co. Ltd.]. Англ. пат. 698502, 14.10.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 49, 11269 (нем.)]

Для определения свободного или связанного активного хлора в хлорированной воде добавляют бензидин или его производное и стабилизатор. Последний состоит из полифосфата и алкил- или арилсульфата, или сульфоната, или их соединений с пиро- или ортофосфатом. Примером служит смесь хлоргидрат бензидина+ +гексаметафосфат натрия. М. П.

26549 П. Очистка отходов газовых заводов. Таунсенд (Purification of the effluents from gas producing plants. Townend F. S.) [Permutit Co., Ltd, Stewarts and Lloyds, Ltd, and Woodall-Duckham Construction Co., Ltd]. Англ. пат. 713911, 18.08.54 [Fuel Abstrs, 1955, **17**, № 1, 39 (англ.)]

Способ концентрирования вредных неорганич. в-в, содержащихся в газе сухой перегонки угля, при котором отделяемая из газа аммиачная вода дистиллируется в первичной аммиачной колонне, а затем фильтруется через анионит для удаления тиоцианата и других вредных неорганич. в-в, отличается тем, что часть непрерывно циркулирующей промывной жидкости отводится во вторичную аммиачную колонну, куда поступает р-р, использованный для регенерации анионита. Сточная вода из вторичной аммиачной колонны содержит вредные неорганич. в-ва в конц. виде. Г. Р.

26550 П. Очистка сточных вод (Decontamination of aqueous liquors) [Monsanto Chemical Co.]. Англ. пат. 715369, 15.09.54 [J. Appl. Chem., 1955, **5**, № 3, i338 (англ.)]

Бытовые и промышленные сточные воды освобождают от содержащихся в них сбраживаемых в-в фильтрованием через тонкоизмельченный гранулированный водостойкий материал, который получают смешиванием глины или ила с 0,005—5 вес % линейного полимера (или сополимера) с мол. в. 30 000—100 000, содержащего гидрофильные группы. Может использоваться полиакриламид, соль NH_4 полиакриловой к-ты, гидролизованный поливинилцианид, соли Na, NH_4 или Са-сополимера винилацетатмалеиновой к-ты. М. Г.

См. также: Анализ 25494, 25495, 25972, 25976, 25999, 26052. Св-ва примесей 25122, 25489. Физ.-хим. основы технологии 25077, 25382, 27895. Внутрикотловые процессы 25117, 25134. Иониты 25308, 25323—25325, 25328, 26353, 22217. Коррозия 27760, 27769, 27776—27785, 27811 Аппаратура, и к.-и. приборы 27894, 28008, 28014, 28022. Реагенты 25156

ПЕРЕРАБОТКА ТВЕРДЫХ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ

26551. Научно-техническое совещание по вопросам саморазогревания и самовозгорания фрезерного торфа и других органических веществ. — Торф. пром-сть, 1955, № 5, 25—27

26552. **Исследование продуктов гидрогенизации каменных углей методами хроматографии и люминесценции.** Блонская А. И., Ж. прикл. химии, 1955, **28**, № 9, 950—956

Методом гидрогенизации (ГГ) углей над Cu-Cr-катализатором в мягких условиях (т-ра 330°, начальное давление H_2 100 *атм*, время 14 час.) с последующим исследованием состава и свойств растворимых в органич. р-рителях в-в углей и продуктов их ГГ изучались хим. природа и свойства 2 типов каменных углей (донецкие угли марок ПЖ и Г), различной степени «восстановленности», но с одинаковым выходом летучих продуктов (33,2 и 32,6%) и близким элементарным составом. В результате ГГ получено в-в, растворимых в спиртобензольной смеси, для Г 81,0% и ПЖ 75,2%. Экстракты продуктов ГГ обоих углей имели характер в-в, подобный битумам каменных углей; они омылялись щелочью, но числа омыления для этих экстрактов сильно различались. Экстракты имели также различные кислотные числа и мол. веса (для ПЖ более высокие, чем для Г). Методом адсорбции на силикагеле углеводороды были отделены от S-, O- и N-соединений, содержащихся в продуктах ГГ, растворимых в петр. эфире и полученных в кол-ве 50,14% для Г и 46,6% для ПЖ. Наибольшую часть этих продуктов составляют ароматич. углеводороды, более конденсированные и содержащиеся в большем кол-ве для ПЖ, чем для угля Г. В составе спиртового и ацетонового экстрактов установлено наличие N-, S- и O-соединений, более высокомолекулярных в продуктах ГГ угля марки ПЖ. Применение люминесцентного анализа к продуктам ГГ углей показало, что даже при малых конц-иях р-ров можно отметить разницу в цвете люминесценции изучаемых продуктов. Б. Э.

26553. **Превращение угля в простые соединения. Действие водного раствора щелочи на суббитуминозный уголь при повышенных температурах.** Паркер, Фугасси, Говард (Conversion of coal to simple compounds. Action of aqueous alkali on a subbituminous coal at elévated temperatures. Parker Franklin G., Fugassi James P., Howard H. C.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 8, 1586—1592 (англ.)

Суббитуминозный уголь (зольность 2,8%, летучие 36,1%, влажность 16,8%) обрабатывался при 350° в автоклаве р-ром NaOH в течение 24 час. в атмосфере N. Исследование полученных газообразных, жидких (масляный и водн. слои) и твердых продуктов после тщательного их разделения показало наличие в вес.% к органич. массе исходного угля: газов 2,8; жидких фенолов (мол. в. 90—180) 3,0; твердых фенолов (мол. вес выше 300) 5; жирных к-т (средний мол. в. 100) 13; азотистых оснований 0,7; аммиака 0,5; углеводородов (мол. в. 100—400) 15,6; карбонатов (как CO_2) 22; нерастворимого остатка 23,8. Помимо фенола, идентифицированы уксусная, пропионовая и масляная к-ты. Образование CO_2 произошло за счет карбоксильных групп или в процессе окислительно-восстановительных р-ций, углеводородов — при пиролизе алифатич. цепей или декарбоксилировании, фенолов — при разрыве эфирных связей (гидролиз, гидрирование, пиролиз), жирных к-т — при высокотемпературном распаде фенолов в присутствии щелочи. С. Г.

26554. **К вопросу о снижении влаги в продуктах обогащения коксующихся углей.** Мозговой В. И., Изв. Днепропетр. горн. ин-та, 1955, **23**, 201—209

Удаление влаги из угля мелких классов с вакуум-фильтров флотационных ф-к путем механич. обезвоживания является невозможным. Предварительное смачивание угля в-вами с высоким поверхностным натяжением и большой величиной краевого угла смачивания (керосин, соляровое масло, антраценовое масло), взятыми в кол-ве 0,02—0,1%, приведо к изменению физ.-хим. свойств поверхности угольных зерен и увеличило эффективность обезвоживания примерно на 30%. Замена вакуум-фильтров на центрифуги с большим кол-вом оборотов (2000 об/мин) может дополнительно повысить эффективность обезвоживания до 70%. С. Г.

26555. **Пеногашение в солевых растворах при обогащении угля.** Шмук Е. И., Ларин, А. Я., Шнеерсон В. Б., Изв. АН СССР, Отд. техн. н., 1955, № 1, 135—140

Исследовались различные в-ва в качестве пеногасителей для устойчивой трехфазной пены, образующейся при обогащении мелких классов углей. Наиболее эффективными пеногасителями оказались Na- и NH_4-соли ароматич. сульфокислот (ДС — Детергент Советский). Показано, что при больших конц-иях в р-ре (> 0,1%) ДС становится, наоборот, хорошим вспенивателем, поэтому в каждом случае необходимо точно устанавливать конц-ию пеногасителя; предложена методика определения конц-ии пеноразрушителя в солевых суспензиях угля по поверхностному натяжению. По значениям краевых углов смачивания исследованы поверхностные свойства углей и влияние на них реагентов ДС. Дано объяснение механизма пеногашения в угольных суспензиях: добавка ДС изменяет смачиваемость угля, превращая его из гидрофобного в гидрофильный, частички угля смачиваются р-ром и не прилипают к пузырькам воздуха, чем обеспечивается разрушение стойкой трехфазной пены и переход ее в малоустойчивую двухфазную пену. В. К.

26556. **Расширение производства химических продуктов коксования.** Ревякин А. А., Кокс и химия, 1955, № 1, 42—44

Состояние коксохим. пром-сти и перспективы ее развития. Б. Э.

26557. **Опытное коксование шихт из брикетов бурого угля и битуминозных коксующихся углей для производства городского газа.** Кеннеди (Experimental carbonization of blends of yallourn brown coal briquette and bituminous coking coal for town gas manufacture. Kennedy G. L.), Fuel, 1955, **34**, № 3, 321—339 (англ.)

Описаны результаты исследования процессов коксования при 900° шихт, составленных из битуминозных коксующихся каменных углей (КУ) и бурых углей (БУ) на эксперим. установке, в реторте диам. 25 *см*. Перед смешиванием КУ и брикеты БУ измельчались до размера 6 *мм*. Установлено, что прочность кокса быстро снижается с увеличением кол-ва БУ в шихте. Из шихты плохо спекающихся КУ с 25% БУ получается слабый и рыхлый кокс, хотя по преимуществу кусковой, а хорошо спекающиеся КУ с такой же добавкой БУ дают более прочный кокс, удовлетворяющий стандарту; на смесях с 50% БУ в случае плохо спекающихся КУ получается только штыб, а в случае хорошо спекающихся углей — кусковой, но непрочный кокс. Хим. свойства кокса при прибавлении БУ, наоборот, улучшаются вследствие небольшой зольности последнего, при этом уменьшается зольность и соответственно повышается калорийность кокса. При увеличении содержания БУ в шихте выход газа возрастает, но калорийность его снижается; высокое содержание в БУ водорода и кислорода вызывает увеличение выхода окислов C и снижение выхода из шихт газообразных углеводородов. Н. К.

26558. **Кокс из мелочи канадских углей.** Кол (Coke from canada coal fines. Cole E. J.), Canad. Mining J., 1954, **75**, № 11, 71—73 (англ.)

Описаны опыты по получению полукокса в виде шаровидных агрегатов различного размера из ненаходящей сбыта мелочи (< 9 *мм*) канадских углей во

вращающейся реторте, обогреваемой 4 нефтяными форсунками. При загрузке 450 *кг* процесс продолжается 45—60 мин., максим. т-ра внутри реторты составляет 490°. Регистрируются т-ры дымовых газов, реакционной смеси в реторте наружного кожуха реторты и газа на выходе; давление на выходе поддерживается автоматически. Процесс регулируется на основании показаний термопар и регистрируемой нагрузки мотора (максимум в момент перехода углей в пластич. состояние). Легко воспламеняющийся, неломкий, бессмолистый полукокс по характеру горения сходен с антрацитом. А. Г.

26559. Производство металлургического кокса из низкокачественных сортов угля. Решетняк (Otázka využití méněhodnothých druhů uhlí pro výrobu hutnického koksu. Rešetňak J.), Paliva, 1955, 35, № 4, 104—109 (чеш.; рез. русс., нем.)

Приводятся результаты коксования низкосортного кладенского каменного угля на лабор. установке и в промышленном масштабе с целью получения металлургич. кокса. Показано, что путем предварительного удаления из сырья всей или части пылевидной фракции можно улучшить результаты коксования. Н. К.

26560. Способ отделения конденсата и обезвоживания каменноугольной смолы. Брюкнер (Verfahren zur Kondensat-Scheidung und Entwässerung von Steinkohlenteer. Brückner Horst), Gas- und Wasserfach, 1955, 96, № 19, 634 (нем.)

Описывается установка по отделению конденсата и обезвоживанию каменноугольной смолы системы Still. Приводятся данные по содержанию воды в товарной смоле различных з-дов. Б. Э.

26561. Процессы, протекающие при коксовании каменного угля. Розендаль (Děje probíhající při vysokotepelné karbonisaci černého uhlí. Rosendahl F.), Paliva, 1955, 35, № 9, 268—269 (чеш.)

Рассмотрен процесс образования первичной смолы из в-ва каменного угля и преобразования ее в высокотемпературную смолу в условиях коксования угля в камерах коксовых печей. К. З.

26562. Смола низкотемпературного коксования (полукоксования). III. Состав парафинового масла. Киккава, Кироку, Фусидзаки (低温タールの研究. 第3報. 蠟下油の組成について. 吉川彰一, 黄慶雲, 伏崎弥三郎), 工業化学雑誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1953, 56, № 6, 464—466 (япон.)

Описываются опыты по исследованию смол полукоксования. Приводится состав парафинового масла, содержащего наряду с насыщ. углеводородами соединения ароматич. ряда и олефины. Путем комплексообразования с мочевиной выделены парафины нормального строения C_{13}—C_{25}. М. Х.

26563. Обессеривание кокса в процессе коксования (полупромышленные испытания). Като, Такэсита (石炭の乾溜時におけるコークスの脱硫に関する研究. (その半工業的試験結果について). 加藤常太郎, 下竹健次郎), 燃料協會誌, Нэнрё кёкайси, J. Fuel Soc. Japan, 1954, 33, № 330, 531—536 (япон.; рез. англ.)

Испытано обессеривающее действие добавок NH_4Cl и смеси щел. цианидов и карбонатов к углю в процессе коксования. Первый удаляет S лишь в очень небольшой степени, с помощью второй смеси удаляется большая часть минер. и органич. связанной S, однако при этом снижается прочность кокса и обнаруживается коррозия огнеупоров коксовой печи. Обсуждая механизм удаления S с помощью названных добавок, авторы констатируют трудность промышленного использования этого метода по изложенным выше причинам. С. Г.

26564. Рациональный метод абсорбционного улавливания нафталина из газа. Гыблер (Účelný způsob vypírání naftalenu minerálním olejem a získané zkušenosti s praním naftalenu v naftalenových pračkách a benzolkách pracími oleji. Hybler Th.), Paliva, 1955, 35, № 9, 249—255 (чеш.; рез. русс., нем.)

Описаны физ. свойства нафталина, его конц-ии в различных пунктах технологич. схемы газового з-да, методика определения нафталина в газе, а также технология его улавливания поглотительными маслами. На основании теоретич. анализа процесса улавливания и эксперим. наблюдений сделаны практич. выводы и рекомендации о ведении этого процесса в производственных условиях. К. З.

26565. Гидрогенизация Ассамского угля (Намдунг). Часть 1. Бассак, Бос, Гхош, Лахири (Hydrogenation of Assam coal (Namdung). Part I. Basak N. G., Bose S. K., Ghosh S., Lahiri A.), Scient. and Industr. Res., 1955 (B—C) 14, № 6, B 284—291 (англ.)

Ассамские угли, имеющие значительное кол-во S, высокое содержание витрена, спор и смолистых в-в и характеризующиеся большим выходом первичных смол (20%), были подвергнуты гидрогенизации в присутствии 0,5; 1,2 и 5% смеси сернистого олова и хлористого аммония (4 : 1), под давл. 100 *кГ/см*² и при 400°, при длительности процесса 1,5, 10 и 24 часа. Максим. степень ожижения в 87%, считая на органич. массу исходного угля, достигалась при двух процентах катализаторной смеси и длительности гидрирования 24 часа. Показано, что выход легких масел повышается с увеличением кол-ва катализатора и длительности р-ции. Суммарный выход жидких продуктов после первых 5 час. р-ции начинает падать в связи с крекингом, но после 10 час. гидрирования это снижение общего выхода прекращается; образовавшиеся асфальтены крекируются также в первые часы процесса. Выход газа растет с увеличением кол-ва катализатора и длительности процесса. С. Г.

26566. К вопросу об очистке горючих газов от сероводорода растворами аминоспиртов. Драбкин А. Е., Тр. Всес. н.-и. ин-та по переработке сланцев, 1954, № 2, 207—215

Приведены результаты испытания промышленной установки по очистке сланцевого газа от H_2S 25%-ным водн. р-ром технич. триэтаноламина. Очищаемый газ содержал (в %): 0,5 H_2S, 13,7 CO_2, 0,7—1,1 O_2. Абсорбер был заполнен деревянной хордовой насадкой, а десорбционная колонна была оборудована 32 колпачковыми тарелками. Установлено, что при интенсивности орошения 1,5 *л* р-ра на 1 *м*³ газа степень очистки от H_2S составила только 29%. При повышении уд. расхода абсорбента до 6,4 *л/м*³ степень очистки повышается до 78,5% по H_2S и 24% по CO_2. Увеличение конц-ии активного амина в р-ре с 11—12% до 20—23% улучшает степень очистки газа от H_2S на 9—12%. При очистке газа, содержащего O_2, идет интенсивное образование тиосульфата амина, снижающего активность поглотительного р-ра; за 40 суток эксплуатации установки в связанное состояние перешло ~ 40% аминов, что составляет в среднем 0,625 *кг* амина на 1000 *нм*³ газа, а потери триэтаноламина, не связанные с образованием тиосульфата, составили всего 0,03 *кг* на 1000 *нм*³ газа. Констатируется, что промышленная реализация процесса без регенерации амина из его тиосульфата является нецелесообразной. Я. З.

26567. Определение содержания битумов в каменноугольных брикетах. Винцен (Die Bestimmung des Pechgehaltes von Steinkohlenbriketts. Winzen Walter), Brennstoff-Chemie, 1955, 36, № 5—6, 85—87 (нем.)

Описан видоизмененный прибор по типу аппарата Соклета для определения содержания битумов в каменноугольных брикетах. Метод основан на экстракции испытуемой пробы органич. растворителями. Н. К.

26568. **Количественное определение фенола в каменноугольной смоле. Маркс, Раппен** (Quantitative Bestimmung des Phenols im Steinkohlenteer. Marx A., Rappen L.), Brennstoff-Chemie, 1955, **36**, № 15—16, 225—228 (нем.)

Описан метод колич. определения фенола (Ф) в каменноугольной смоле, заключающийся в выделении из смолы, после обезвоживания, фракции до 240° (сырое карболовое масло), разбавлении ее толуолом и получении путем последовательной обработки 20%-ным р-ром NaOH и H_2SO_4 (d — 1,71) сырого Ф. Последний перегоняется, обрабатывается NaCl, после чего выделенный Ф подвергается перегонке до 204°; кристаллы, выпавшие затем в отгоне, отделяются и смешиваются в точно определенном соотношении с чистым Ф, после чего по т-ре застывания полученной смеси определяется содержание Ф в исходном продукте. Приводятся ф-лы и таблица для упрощения расчетов. Метод рекомендуется также для определения Ф в других фенолсодержащих продуктах; он обеспечивает получение более точных результатов по сравнению с методом определения Ф по Рашигу, дающим завышенные цифры, но применим только для лабор. целей. И. К.

26569. **Определение фенолов в смолах. Дирикс, Хейнихен** (Phenolbestimmung in Teeren. Dierichs Alfred, Heinichen Gerhard), Freiberger Forschungsh., 1955, **A**, № 36, 82—94 (нем.)

Смола полукоксования разбавляется ксилолом и обрабатывается вначале 20%-ным, а затем 10%-ным р-рами NaOH. Образующаяся стойкая эмульсия смола-ксилол-вода-воздух может быть частично разрушена нагреванием до 80° или более длительным выдерживанием под вакуумом. Оставшуюся в водн. слое эмульсию подвергают перегонке, а часть смоляного слоя с эмульсией центрифугируют. Полученный щел. экстракт перегоняют с водяным паром, дистиллат экстрагируют эфиром и нейтр. соединения освобождают от эфира обычным путем. Остаточный дистиллат подкисляют конц. соляной к-той и экстрагируют смесь фенолов и жирных к-т, которую затем разделяют с помощью р-ра кальцинированной соды. С. Г.

26570. **Работа углеиспытательных установок. Брук** (Functions of a coal test works. Brooke G. E.), Gas J., 1955, **281**, № 4785, 435, 436, 441 (англ.)

Все испытания, проводимые на спец. установках делятся на 3 группы: 1. Отбор проб углей и определение в них влажности, зольности летучих и теплотворности. Для получения надежных статистич. данных необходим отбор проб не менее, чем от 3000 вагонов угля в год. 2. Полное изучение поведения углей в вертикальных ретортах непрерывного действия. Испытание каждого нового сорта угля производится в стандартных условиях — при производительности 6,2 *т/сутки*, кол-ве пара 10% от угля, т-ре в наиболее горячей секции 1360—1370°, а на выходе отходящих газов 1060—1070°. При этом непрерывно ведутся анализы кокса и газов, а кроме того, анализ газа, отобранного в кол-ве 2,8 $м^3$ после суточной работы реторты. 3. Спец. опыты и анализы по подбору угольных смесей и их перегонке, испытания различных газов в качестве теплоносителя в процессе их получения при продувке реакционной массы газом или паром. Отдельные исследования проводятся для решения частных вопросов использования газов. Г. Ш.

26571 Д. **Исследование анизотропии и тонкой структуры каменных углей методами электронной микроскопии и рентгенографии. Непомнящий Л. Б.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т горючих ископаемых, М., 1954

26572 Д. **Факторы, обусловливающие самонагревание и самовозгорание ископаемых углей. Перцев А. В.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Ин-т горючих ископаемых АН СССР, М., 1954

26573 Д. **Исследование смоляных телец рабдописсита Верхне-Суйфунского бассейна. Рыбалко З. М.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т горючих ископаемых, М., 1955

26574 Д. **Исследование процессов улавливания бензольных углеводородов и очистки газа на коксохимических заводах под давлением. Белов К. А.** Автореф. дисс. докт. техн. н., Харьковск. политехн. ин-т, Харьков, 1955

26575 П. **Очистка угля или других минералов от загрязнений. Сансам** (Separation of impurities from coal or other minerals. Sansam W.) [Coppee Co., Great Britain Ltd]. Англ. пат. 710948, 23.06.54 [Engineer, 1954, **198**, № 5139, 143 (англ.)]

Флотационный способ очистки от загрязнений угля, руды и т. п. заключается в следующих операциях: отделение сравнительно крупного угля в ванне, где жидкой средой может служить водн. суспензия отходов; отделение мелкого угля в промывном баке, из которого он вместе с водой поступает в желоб; смешение очищ. мелкого и крупного угля в упомянутом желобе, куда крупный уголь поступает из ванны по каналу; отделение очищ. угля от жидкости на двух ситах, причем благодаря избытку подаваемой воды загрязнения, приставшие к кускам крупного угля, достаточно отмываются; отстой промывных вод от загрязнений в отстойном бассейне, откуда чистая вода через слив поступает в резервуар и с помощью насоса возвращается в промывной бак; откачка насосом густой водн. суспензии загрязнений из отстойного бассейна на отстойную установку. После упомянутых сит очищ. уголь поступает на спец. сита для классификации по размерам. Приведена схема установки. В. К.

26576 П. **Обработка и предварительный подогрев богатого углеводородами (метан, этилен, высшие углеводороды) газа без графитизации. Рише** (Procédé de traitement et de préchauffage de gaz riche contenant des carbures d'hydrogène (méthane, éthylène et carbures supérieurs) sans graphitage. Richez Adrien) [Houillères du Bassin du Nord et du Pas-de-Calais]. Франц. пат. 1060412, 1.04.54 [Chaleur et ind., 1955, **36**, № 358, d64 (франц.)]

Предварительный подогрев в рекуператоре коксовой печи богатого углеводородами газа неосуществим, так как крекинг ведет к образованию графита, который либо закупоривает рекуператор, либо, сгорая с избытком воздуха, приводит к местным перегревам, вызывающим разрушение рекуператора. Изобретение состоит во впрыскивании водяного пара в горячий газ в точке вблизи его поступления в реакционную часть печи. При контактировании материалов в этой части печи, нагретой до высокой т-ры, смесь метана, этилена с водяным паром крекируется, при этом образуется смесь CO и H_2, в которой отсутствует свободный C. При правильно рассчитанном кол-ве пара происходит полное превращение углеводородов, и газ при его поступлении к форсункам горит синим пламенем. Реализация предложения очень проста и сводится к впрыскиванию сильно перегретого и точно рассчитанного кол-ва пара под прямым углом в трубу, подающую газ к форсункам. Преимущества процесса: отсутствие образования графита и, следовательно, устранение операций, связанных с деграфитизацией; применение печей «Компоунд», для которых необходима одна реку-

перация на богатом газе, позволяет работать по желанию либо на богатом, либо на бедном газе без двойной рекуперации. Предусматривается также возможность получения водяного пара «в момент выделения» введением очищ. воды в рекуператор. Топка заканчивается внизу воронкой, снабженной подобно камере сгорания, трубами, сообщающимися с системой испарителя. На передней поверхности воронки труба разделяется на две, и эти трубы пересекают воронку сверху донизу под углом в 45°. Совокупность труб, идущих не сплошь, а с промежутками между двумя указанными трубами, образует решетку с наклоном в 45°, в которой задерживается зола; нагар не может пройти сквозь эту решетку и падает вниз, в то время как зола поступает между перекладинами и собирается под решеткой. Трубы, образующие перекладины этой решетки и снабженные поперечными задвижками, расположены ввиде сита; нагары с одной стороны и зола с другой удаляются через задвижки. Нагар поступает в гидравлич. транспортер, а зола отсасывается пневматически. Г. М.

26577 П. Способ обезвоживания каменноугольной смолы. Карл (Verfahren zum Entwässern von Steinkohlenteer. Karl Alfred) [Heinrich Koppers G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 923916, 24.02.55

Предлагается способ обезвоживания каменноугольной смолы с повышенным содержанием H_2O посредством нагрева под давлением, отличающийся тем, что образовавшийся в разделителе промежуточный слой, представляющий собой богатую водой смоляную эмульсию (составляющую до 25% от всей смолы), выделяют, вторично подвергают нагреву под давлением до более высокой т-ры, чем при первой обработке (максимум до 140°, предпочтительно до 110—135°), после чего давление снижается, образовавшиеся пары отводятся в сырой газ, а остающаяся эмульсия смолы с водой возвращается в первый разделитель. Снижение давления производится с таким расчетом, чтобы испарившаяся часть воды составляла максимум 15% (предпочтительно 5—10%) от общего кол-ва воды, содержащейся в эмульсии. Б. Э.

26578 П. Обработка каменноугольного дегтя (Traitement du goudron de houille) [National Research Development Corp.]. Франц. пат. 1073018, 17.09.54 [Chimie et industrie, 1955, **73**, № 3, 551 (франц.)]

Для повышения стабильности каменноугольного дегтя при длительной эксплуатации производят продувку воздухом или O_2 в присутствии 0,5—5 вес. ч. на 100 вес. ч. дегтя конц. р-ра щелочи. Продувку ведут при 70—80° с небольшой скоростью для уменьшения потерь от испарения до завершения р-ции. Е. П.

26579 П. Газогенераторные установки на твердом топливе. Хатчисон (Solid gas generating units. Hutchison Alexander Cantlay) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Пат. США 2710793, 14.06.55

Газогенераторная установка, способная производить недетонирующий газ, работает на материале, в котором имеются по крайней мере одно N-содержащее соединение — нитрогуанидин или гуанидиннитрат, не менее одного неорганич. невзрывчатого реагента, представляющего собой молибденовую к-ту, окись церия или пятиокись ванадия, и огнеупорные асбестовые волокна. Весовое отношение N-содержащего компонента к неорганич. реагенту составляет от 98,8:0,2 до 89 : 10. Г. М.

26580 П. Газификация пылевидного угля. Яги (Gasification of pulverized coal. Yagi Sakal) [Sumitomo Chemical Industries Co.]. Япон. пат. 2084, 19.04.54 [Chem. Abstrs., 1955, **49**, № 3, 2053 (англ.)]

Для газификации пылевидного угля предложена конструкция генератора диам. 3,5 *м* и высотой 6 *м*, заполненного зернами магнетита размером 0,6 *мм* и разогреваемого коксовым газом. Угольная пыль вдувается снизу генератора в потоке с 0,4 *м*^{3} O_2 и 0,5 *кг* паров H_2O на 1 *кг* угля; при нагревании до 1000° получают 1,9—2,5 *м*^{3} газа на 1 *кг* угля. Газ содержит (в %): CO_2 12; CO 31,2; H_2 30,8; CH_4 1 и N_2 25,0. Н. К.

26581 П. Устройство, применяемое при газификации твердых пылевидных горючих (Installation pour la gazéification de combustibles solides finement divisés) [Heinrich Koppers G. m. b. H.). Франц. пат. 1076505, 27.10.54 [Chaleur et ind., 1955, **36**, № 358, d65 (франц.)]

При обычном процессе газификации пылевидного горючего, увлекаемого в реакционную камеру потоком O_2, реакционная камера находится под давлением, причем во избежание обратного хода р-ции смесительное устройство для газа и горючего также должно находиться под давлением. Сущностью изобретения является система предохранительных устройств, препятствующих обратному течению по трубам смеси O_2 с горючим и предотвращающих возможность взрыва при попадании O_2 в линию, подводящую горючее к смесительному устройству. И. Р.

26582 П. Газогенератор или реторта для перегонки сланцев. Галуша (Gas or shale oil producerretort and method of operating same. Galusha A. L.). Англ. пат. 694823, 29.07.53

Предлагается газогенератор, который можно использовать как для газификации угля, так и для перегонки сланцев. Воздух или другой газ, вводимый в зону горения, проходит предварительно над поверхностью горячей воды в рубашке, окружающей горячую зону генератора, что обеспечивает регулировку т-ры и влажности поступающего воздуха. Бункер для остатков золы, расположенный в нижней части генератора, никогда полностью не освобождают, а слой золы и воды, вводимой в бункер, служит затвором, препятствующим падению давления в горячей зоне генератора. При перегонке сланцев пылеотделитель заменяется скруббером для конденсации и улавливания сланцевой смолы, заполненным пористым материалом и орошаемым каменноугольным маслом (при газификации угля орошение производится водой, и газ проходит только через верхнюю часть скруббера); в реакционной зоне поддерживается т-ра $\sim 430°$, исключающая окисление, а бункер для зольных остатков увеличивается в размерах. Приводится схема газогенератора. В. К.

26583 П. Химическое превращение угля в углеводородные продукты и кокс. Блумнер (Chemical modification ef coal into hydrocarbon oils and coke. Bluemner Erwin). Пат. США 2714086, 26.07.55

Непрерывный процесс получения легких и средних углеводородных фракций и твердого кокса из битуминозного угля состоит в приготовлении пасты тонкоизмельченного угля с тяжелым маслом, прокачивании пасты через закрытую систему из нескольких зон под давлением в них $\geqslant 20$ *кГ/см*^{2}, нагреве первой зоны до низшей т-ры конверсии, чтобы при непрерывном прохождении смеси после первой зоны через вторую зону бо́льшего, чем первая, объема, т-ра р-ции в ней, также поддерживаемая на низшем уровне, обеспечивала полную конверсию (при данной т-ре). Полученную смесь нагревают далее до такой т-ры, чтобы при прохождении третьей зоны, меньшего объема чем вторая, т-ра поднялась выше, но оставалась ниже т-ры крекинга, после чего дальнейший нагрев смеси осуществляют таким образом, чтобы в четвертой зоне бо́льшего объема, чем третья, была достигнута бо́лее высокая т-ра конверсии, чтобы в пятой зоне была обеспечена т-ра, близкая к т-ре крекинга, чтобы в шестой зоне, бо́льшего

объема, чем пятая, смесь находилась при т-ре крекинга, причем объем шестой зоны должен быть таким, чтобы обеспечить полный крекинг. Затем следует выгрузка крекированной смеси и спуск давления через одну из реторт, отделение летучих продуктов от нелетучего остатка; по заполнении каждой реторты до необходимой степени, ее нагревают до т-ры крекинга нелетучего остатка, улавливают дополнительное кол-во летучих и извлекают образовавшийся кокс. Приведена схема установки. С. Г.

26584 П. Способ гидрогенизации углей, смол и нефтяных остатков. Урбан (Verfahren zur Hydrierung von Kohlen, Teeren oder Mineralölen. Urban Wilhelm) [Scholven-Chemie A.-G.]. Пат. ГФР 932123, 25.08.55

Способ регулирования заданных пределов т-ры при р-ции в процессе жидкофазной гидрогенизации под давлением угольной пасты, смол или нефтяных остатков в двух или более, соединенных друг с другом реакционных аппаратах, имеющих воронкообразную нижнюю часть, в которую подается исходное сырье, отличается тем, что жидкое сырье, холодное или нагретое значительно ниже т-ры р-ции, вводят в соединительный трубопровод между двумя аппаратами или в нижнюю воронкообразную часть первого из соединенных между собой реакционных аппаратов. С. Г.

26585 П. Воспламенитель угля. Крёйцберг (Kohlenanzünder. Kreutzberg Wolf). Пат. ГФР 875190, 20.04.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 14, 3140 (нем.)]

Церезин, озокерит и твердый парафин нагревают в котле и в полученный расплав при перемешивании вводят дизельное топливо и измельченную смесь торфа, стружек или опилок с гашеной известью; теплый материал прессуют. Вместо церезина можно применять сырой вазелин или другие легко воспламеняемые жиры или воски. Для устранения запаха добавляется сода. Б. Э.

26586 П. Улучшение сжигания топлив (Verfahren zur Verbesserung der Verbrennung von Brennstoffen) [Torit Chemie G. m. b. H.]. Пат. ГФР 904768, 22.02.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 35, 8021 (нем.)]

К топливной шихте прибавляют смесь, содержащую материал, способный впитывать, напр. торф в измельченном виде, воскообразное в-во, соединение, отдающее при нагревании O_2, а также катализатор. Смесь может, напр., состоять (в вес. ч.) из 30—40 торфяной муки, 40—50 горного воска, 5—10 смолы, 3—5 $NaNO_3$ и 3—5 бурого угля. Н. К.

26587 П. Прибор для производства расчетов процесса горения. Верон, Дюме (Device for making calculations relating to combustion processes. Veron M., Dumez A.) [Soc. Francaise des Constructions Babcock and Wilcox]. Англ. пат. 718654, 17.11.54 [Monthly Bull. Brit. Coal Utilis, Res. Assoc., 1955, **19**, № 3, 115—116 (англ.)]

Описана круговая диаграмма с вращающимся указателем, которая позволяет: 1) произвести расчет избытка или недостатка воздуха, необходимого для горения; 2) произвести расчет явных и скрытых потерь тепла и 3) уточнить анализ газов сгорания в зависимости от природы топлива. Н. К.

См. также: 24682, 25465

ПЕРЕРАБОТКА ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ И НЕФТИ. МОТОРНОЕ ТОПЛИВО. СМАЗКИ

26588. Четвертый Международный нефтяной конгресс в Риме. Химия и переработка нефти. Качество и исследование нефтей и нефтяных продуктов. Транспорт и хранение нефтепродуктов. Переработка нефти. Суханов В. П., Нефт. хоз-во, 1955, № 9, 88—92

Краткое изложение докладов на IV Международном нефтяном конгрессе по основным направлениям в технологии нефти. Г. М.

26589. Нефть и ее использование. Сергиенко С. Р., Природа, 1955, № 4, 41—50

Краткие сведения по хим. составу нефти, ее переработке и по применению продуктов переработки нефти в различных отраслях пром-сти. Е. П.

26590. Термическая стабильность высокосернистых сырых нефтей. Колман, Томпсон, Ролл, Смит (Thermal stability of highsulfur crude oils. Coleman H. J., Thompson C. J., Rall H. T., Smith H. M.), Industr. and Engng Chem., 1953, **45**, № 12, 2706—2710 (англ.)

При перегонке сернистых нефтей обычно выделяется сероводород (I) и образуются меркаптаны (II). Для изучения этого процесса исследовалась термич. стабильность S-соединений, присутствующих в некоторых нефтях и дистиллатных продуктах. Исследуемый образец нефти в кол-ве 1000 *г* нагревался при непрерывном продувании азотом, причем определялись кол-ва I и II, образующихся при различных т-рах нагрева. Некоторые сырые нефти содержат элементарную S (III), которая при т-рах 95—150° начинает реагировать с компонентами сырой нефти с выделением I. В интервале до 200° ~ 50% III может прореагировать с образованием I. Остаточная III образует термически неустойчивые S-соединения, которые при т-ре выше 200° разлагаются, также образуя I. Установлено, что III реагирует с *н*-тетрадеканом и тетралином при 80° и с твердыми парафинами при 110°; при этом начинает выделяться I. Имеются данные о р-циях III и с другими углеводородами, но большая часть этих данных относится к р-циям при т-рах > 200° и повышенном давлении. Три- и полисульфиды реагируют с углеводородами нефти также с образованием I, кроме того, в этом случае образуются II в кол-ве значительно большем чем в случае наличия в нефтях III. S-соединения, содержащиеся в асфальтовых компонентах нефти, начинают разлагаться с выделением I при т-рах 260° и выше. И. Р.

26591. О естественном изменении нефтей. Биннер, Луи (Note sur l'évolution naturelle des pétroles. Bienner F., Louis M.), Rev. Inst. franc. petrole, 1955, **10**, № 5, 337—339 (франц.; рез. англ.)

В нефтях смешанного и парафинового оснований при доступе воздуха на свету увеличивается содержание асфальтовых в-в с более выраженным нафтеновым характером. Было также изучено изменение нафтеновой нефти месторождения Мирандо (Техас); нефть, налитая в чашки Петри слоем в 2—3 *мм*, выдерживалась на свету в летнее время в течение 1—5 месяцев. Продукт становился все более вязким, а за счет уменьшения содержания углеводородов увеличивалось содержание смолистых в-в. В углеводородной части отношение С : Н уменьшалось, что свидетельствовало об ослаблении нафтенового характера нефти. Е. П.

26592. Взаимоотношения количественных содержаний смол, асфальтенов, ванадия и никеля в некоторых нефтях и твердых битумах нефтяного ряда. Деменкова П. Я., Курбатская А. П., Тр. Всес. нефт. н.-и. геол.-развед. ин-та, 1955, № 83, 355—364

Исследовались нефти и твердые битумы нефтяного ряда различных месторождений, отличающихся по геологич. возрасту и условиям залегания, Волго-Уральской (ВУО), Грозненской (ГО) и Эмбенской (ЭО) областей. Установлено, что практически весь V

и Ni связаны с асфальтово-смолистыми в-вами нефти, при этом конц-ия V и Ni в сернистых нефтях (содержание S > 0,5%) значительно выше, чем в малосернистых. S распределяется таким образом, что только 30—50% от общего ее содержания в нефти находится в асфальтово-смолистых в-вах, остальная S связана с масляной частью нефти. В нефтях Жигулевского вала ВУО (девон и карбон) содержится: S 1,4 и 2,07—2,46% соответственно; смол 8,2 и 8,4—9,8%; асфальтенов 2,9 и 3,1—4,0%; V 0,35 *мг* (на 1 *г* асфальтово-смолистых в-в) и 0,33—0,36 *мг*; Ni 0,10 *мг* и 0,10—0,13 *мг*. В твердом битуме (карбон) S 5,32; смол 27,2; асфальтенов 60,7%; V 0,52 *мг*; Ni 0,13 *мг*. В нефти и твердом битуме ГО (третичные отложения) содержится: S 0,17 и 0,57% соответственно; смол 4,71 и 1,6%; асфальтенов 0,40 и 96,1%; V 0,0057 и 0,0003 *мг*; Ni 0,052 *мг* и 0,003 *мг*. В нефти и мальте ЭО (мезозой) содержится: S 0,17 и 0,50% соответственно; смол 1,8 и 34,6%; асфальтенов 0,06 и 4,1%; V 0,025 *мг* и 0,011 *мг*; Ni 0,03 и 0,07 *мг*. Величина отношения V : Ni не меняется в процессе превращения нефтей в твердый битум; постоянство этого отношения в различных условиях нефтяной залежи (девон, карбон) и в условиях существования твёрдых битумов подтверждают правильность гипотезы А. П. Виноградова о первичности V и Ni в нефтях. Г. М.

26593. Продукты окисления крекинг-керосина. Чертков Я. Б., Зрелов В. Н., Ж. прикл. химии, 1955, 28, № 8, 899—905

Изучался состав кислородных соединений двух образцов крекинг-керосинов, полученных при переработке нефтей I-го и II-го Баку, выделявшихся из керосинов хроматографич. путем на силикагеле. Показано, что физ.-хим. характеристики кислородных соединений, полученных в условиях т-ры окружающего воздуха и при 70°, весьма близки между собой; основное различие заключается в кол-ве образовавшихся кислородных соединений, так при 70° кол-во их возрастает на 43—46% по сравнению с кол-вом кислородных соединений, накопившихся при т-ре окружающего воздуха. Низкотемпературные процессы окисления крекинг-керосинов сопровождаются образованием, в основном первичных, вторичных и третичных спиртов, по своему строению представляющих собой бензольное кольцо с ненасыщ. алифатич. боковой цепью. В продуктах окисления вместе со спиртами присутствуют S- и N-содержащие соединения, имеющие строение, близкое к строению спиртов. В условиях низкой т-ры окислению подвергаются, в первую очередь, углеводороды, состоящие из бензольного кольца с боковой ненасыщ. алифатич. цепью, характеризующейся нормальным или слабо разветвленным строением. Г. М.

26594. Обессоливание сырой нефти. Булиан (Die Entsalzung von Rohöl. Bulian W.), Erdöl und Kohle, 1955, 8, № 8, 542—545 (нем.)

Обзор методов обессоливания нефтей. Библ. 4 назв. Б. Э.

26595. Новый метод применения экстракционной кристаллизации. Киселев (Nowa metoda zastosowania ekstrakcyjnej krystalizacji. Kisielow Włodzimierz), Roczn. chem., 1955, 29, № 2—3, 888—901 (польск.; рез. русс., англ.)

На основе экстракционной кристаллизации разработан лабор. метод депарафинизации (Д) нефтяных фракций с помощью мочевины, как комплексообразующего в-ва, с применением в качестве р-рителей петр. эфира и других нефтяных фракций с т-рой конца кипения до 220°. Показано, что *н*-парафины образуют комплексы с мочевиной не только при их перемешивании, но и при фильтровании смеси подвергаемой Д фракции с активатором через неподвижный слой мочевины, что упрощает осуществление процесса. Регенерацию мочевины осуществляют путем экстракции комплекса горячим р-рителем. Показано, что таким путем можно достичь фракционного выделения углеводородов, образующих комплекс с мочевиной. Метод применен для Д нефтяных фракций в широком диапазоне (от лигроина до остатков). Сообщается о сооружении укрупненной установки для Д нефтяных продуктов и других углеводородных смесей, и о проведении на ней предварительных опытов. К. З.

26596. Кинетика регенерации пылевидных катализаторов. Лавровский К. П., Розенталь А. А., Изв. АН СССР, Отд. техн. н., 1955, № 6, 140—148

Кинетика регенерации пылевидных катализаторов (К) изучалась на различных образцах алюмосиликатных К с крупностями 0,1—0,25 *мм* (два образца) и 0,2—0,5 *мм* (один образец), закоксованных при крекинге нефтяных газойлевых фракций, и на алюмохромовом К крупности 0,1—0,25 *мм*, закоксованном при ароматизации лигроина. Опытами, проведенными при атмосферном и повышенных давлениях и различных т-рах показано, что при невысоком содержании кокса на К во всех случаях зависимость lg Co/C (Co — конц-ия кислорода на входе в слой, C — то же на выходе из слоя) от кол-ва углерода в аппарате оказывается линейной; поэтому изменения величины реакционной поверхности во времени пропорциональны изменениям конц-ии углерода и вся масса кокса является равнодоступной, что указывает на протекание р-ции во внутренней кинетич. области. При высоких содержаниях кокса его масса перестает быть равнодоступной, а скорость регенерации не зависит от содержания кокса на К. Скорость регенерации алюмохромового К (энергия активации 26000 *кал/моль*) намного превышает скорость регенерации алюмосиликатных К. Р-ция окисления кокса по кислороду имеет первый порядок; скорость регенерации возрастает процорционально давлению, поскольку конц-ия кислорода также растет пропорционально давлению. Б. Э.

26597. Выделение ароматических углеводородов. Шервуд (Separation of aromatics. Sherwood P. W.), Chem. Age, 1955, 73, № 1881, 225—228, 230 (англ.)

За последние годы кол-во бензола, толуола и ксилолов, получаемых из нефтяного сырья, значительно увеличилось; по США процент ароматич. углеводородов нефтяного происхождения от общего кол-ва товарной ароматики в 1954 г. составил (в %): бензола 35, толуола 74, ксилолов 91. Автор дает краткое описание способов выделения ароматич. углеводородов: экстракцией водн. р-ром диэтиленгликоля, экстрактивной и азеотропной дистилляцией (фенолом, метилэтилкетоном, метанолом), экстракцией жидким SO_2 и адсорбцией силикагелем. Приводятся показатели, характеризующие высокую степень извлечения низших ароматич. углеводородов и чистоту продуктов, получаемых экстракцией водн. р-ром диэтиленгликоля. При разделении ксилолов выделяется ортоксилол, применяемый в произ-ве фталевого ангидрида; мета- и параксилолы разделяются фракционной кристаллизацией. И. К.

26598. Природный газ — источник энергии и химического сырья. Кренцель Б. А., Локтев С. М., Природа, 1955, № 11, 28—35

В популярной статье дается оценка природному газу, как энергетич. и бытовому топливу, рассматриваются процессы отбензинивания попутных газов и вопросы хим. переработки природных газов, этана, пропана и бутана. С. Г.

26599. Получение промышленных газов посредством расщепления углеводородов. I. Лейте (Erzeugung von Industriegasen durch Spaltung von Kohlenwas-

serstoffen I. L e i t h e F r i t z), Erdöl und Kohle, 1955, **8**, № 8, 546—549 (нем.)

Обзор термич. методов получения промышленных газов из различного углеводородного сырья и краткая характеристика получаемых газов в зависимости от качества сырья и условий процесса. Б. Э.

26600. О некоторых взглядах на механизм окисления парафиновых углеводородов. Ц ы с к о в с к и й В. К., Ж. прикл. химии, 1955, **28**, № 7, 772—775

Доказывается несостоятельность гипотезы Лангебека и Притцкова, касающейся механизма каталитич. окисления парафиновых углеводородов и предполагающей распад образующейся гидроперекиси с переходом в кетоны и вторичный спирт. Считая, что не может быть единого механизма распада гидроперекиси, так как направление этого процесса определяется условиями окисления (т-ра, время, катализатор,) автор статьи, кроме того, опровергает концепцию Лангебека и Притцкова об участии катализаторов в разложении промежуточных продуктов р-ции и считает весьма грубой ошибкой перенос результатов окисления тетралина, на сложную смесь парафиновых углеводородов. Е. С.

26601. Исследование синтетического церезина. Р о д з а е в с к а я В., Новости нефт. техники, 1955, № 5, 14—21

При исследовании синтетич. церезина (товарный продукт, полученный при синтезе углеводородов из CO и H_2) с применением избирательной экстракции этиловым эфиром (с последующим осаждением спиртом), дихлорэтаном и хлороформом церезин разделялся на 5 фракций (Ф), различающихся по т-ре плавления (от 26 до 120°) и микроструктуре. Ф не растворимая на холоду в спирто-эфире (66%), разложена путем нагревания в спирто-эфире и экстрагирования дихлорэтаном на парафин и церезин. Показано, что по микроструктуре все Ф отличаются от нефтяных парафинов и церезинов. Исследуемый синтетич. продукт содержит 59% углеводородов, подобных нефтяным, из них 17% церезинов и 42% парафинов, а также углеводороды с т. пл. 105° и сферолитовой микроструктурой; в нефтяных церезинах (Борислав) содержится минимум 57,8% церезиновой и максимум 29% парафиновой Ф. Установленный состав синтетич. церезина отчасти объясняет пониженные качества его по сравнению с нефтяным. Смазки, изготовленные на смеси церезиновой и парафиновой Ф, выделенных из синтетич. церезина в соотношении 2 : 1, обладали худшими качествами, чем смазка на бориславском церезине: имели рыхлую зернистую структуру, слабую консистенцию и низкую термич. стабильность. Е. П.

26602. Колориметрическое определение содержания железа в нефтяном коксе из сернистого сырья. С е р е б р я к о в а А., Ш е п ш е л е в и ч М., Н и к у л и н а Л., Новости нефт. техники, 1955, № 5, 31—33

Описание разработанной методики определения содержания Fe в нефтяном коксе из сернистого сырья колориметрич. путем. Точность метода проверялась на искусств. смесях графита с чистым металлич. Fe. Метод позволяет анализировать образцы, содержащие до 0,0009% Fe. Сравнение данных, полученных предлагаемым методом и обычно применяемым методом Рейнгардта, показывает, что последний дает заниженные результаты, обусловленные потерями при анализе. Колориметрич. метод позволяет выполнять анализ с большой точностью в короткий срок, без применения сулемы, и определять Fe одновременно с определением зольности кокса. Б. Э.

26603. Спектроскопия в нефтяной промышленности. П р а й с (Spectroscopy in the oil industry — I. P r i c e W. C.), Petroleum, 1955, **18**, № 5, 161—164 (англ.)

Изложены основы ИК-спектроскопии, а также описаны конструкции новейшей спектральной аппаратуры, прочно вошедшей как стандартное оборудование в крупные нефтяные лаборатории. Н. К.

26604. Уточненный метод определения содержания серы в газах. К о л е с н и к о в а Т., Новости нефт. техники, 1955, № 5, 21—25

Для определения содержания S в газах (в виде H_2S или органич. S-соединения) применен вариант лампового метода с подачей сжатого воздуха. Поглощение SO_2 производилось Na_2CO_3, титрование 0,1 н. HCl с метилоранжем. Сжигаемый газ подается из газометра со скоростью 0,5—1,5 *л/час*, а сжиженные газы поступают через спец. испаритель. Расхождение между двумя параллельными определениями не должно превышать ±2% от среднего результативного значения. Е. П.

26605. Сжиженный газ как топливо для двигателей в сельском хозяйстве. З е й ф е р т (Flüssiggas als Motorenkraftstoff in der Landwirtschaft. S e i f e r t A.), Landtechnik, 1955, **10**, № 3, 50—54 (нем.)

Приводятся данные о свойствах сжиженных газов (СГ) и их применении на двигателях различных типов. Сравнивается экономичность работы двигателей на СГ, бензине, керосине и дизельном топливе. Применение СГ на тракторах дает 30%-ную экономию в стоимости горючего по сравнению с жидким нефтяным топливом. Б. Э.

26606. Свойства и применение специальных и эталонных бензинов. Э д е р (Spezial- und Testbenzine. Eigenschaften und Anwendung. E d e r F r a n z), Erdöl und Kohle, 1955, **8**, № 8, 589—591 (нем.)

Обзор по получению, составу, свойствам, хранению и применению различных спец. и эталонных бензинов, употребляющихся при испытаниях. Б. Э.

26607. Повышение мощности двигателя за счет улучшения качества топлив. К н ё й л е (Höhere Motorleistung durch verbesserte Kraftstoffe. K n e u l e F.), Umschau, 1955, **55**, № 19, 580—582 (нем.)

Общая характеристика каталитич. процессов, применяемых для получения бензинов с высокой детонационной стойкостью. Данные по максим., миним. и среднему значениям степени сжатия и литровой мощности автодвигателей США, Англии, Франции и ГФР за 1955 год. Б. Э.

26608. Пропитка фильтров, применяемых для фильтрации дизельных топлив. Р и х т е р (Imprägnierung von Dieselkraftstoff-Filtern. R i c h t e r K u r t), Kraftfahrzeugtechnik, 1955, **5**, № 8, 260—262 (нем.)

Исследовалось влияние пропитки бумажных фильтров (Ф), применяемых для фильтрации дизельных топлив, на их сопротивляемость размоканию и загрязнение. Ф пропитывались парафиновой эмульсией («адсорбин»), силиконовым маслом и искусств. смолой («мелакол»). Размокание Ф определялось: 1) после 120 час. выдержки в дистилл. воде; 2) после 200 час. выдержки в нефтяном дизельном топливе и 120 час. в воде; 3) то же, но вместо нефтяного дизтоплива взята смесь дизтоплив из каменноугольной смолы и синтетич. Во всех случаях пропитка значительно повышала сопротивляемость размоканию Ф, при этом для исходных Ф по варианту 2 получены более низкие, а по варианту 3 более высокие значения, чем по варианту 1; для Ф, пропитанного силиконовым маслом, и по 2 и по 3 вариантам получены более низкие значения, чем по 1-му варианту, а для Ф, пропитанных адсорбином и мелаколом,— более высокие. Опыты по загрязняемости Ф проводились на фильтрующей установке, на указанном выше смешанном дизтопливе; исследовались исходные бумажные Ф без пропитки и пропитанные адсорбином, причем для сравнения был взят также фетровый Ф. Пропитанный бумажный Ф позволял

пропускать больше топлива, чем фетровый, и обеспечивал значительное увеличение пропускной способности по сравнению с исходным бумажным Ф. Б. Э.

26609. Основы получения смазочных масел из нефти. Цепке (Grundzüge der Gewinnung von Schmiermitteln aus Erdöl. Zaepke Oscar), Glückauf, 1955, **91**, № 23—24, 618—621 (нем.)

Краткая характеристика методов получения смазочных масел. Приводится диаграмма роста добычи нефти в различных странах за период 1948 по 1954 гг. П. Э.

26610. О твердых ароматических углеводородах масляных фракций нефтей. Сообщение I. Черножуков, Н. И., Казакова, Л. П., Нефт. хоз-во, 1955, № 8, 75—79

Исследовались петролатумы из трех масляных фракций (Ф): дистиллатной (390—500°) туймазинской девонской нефти (ТД), деасфальтированного гудрона татарской нефти (ТГ) и концентрата сураханской нефти (СК). Во всех петролатурмах показано присутствие твердых ароматич. углеводородов (I). Из петролатума ТД выделены две Ф I с т. заст. +30° и +29°; n_D 1,5416 и 1,5716 соответственно; они представляют собой смесь ди- и трициклич. I с 17—21 атомами С в боковых цепях. Из парафина, полученного обработкой петролатума ТД мочевиной, выделены I с т. заст. +38 и +35° и n_D 1,4850 и 1,4860, являющиеся, в основном, гомологами C_6H_6 с 17—21 и 14—18 атомами С в боковых цепях соответственно. Из петролатума ТГ выделены две ароматич. Ф, одна с т. заст. +62°, состоящая, в основном, из гомологов C_6H_6 с числом атомов С в боковых цепях 30—33, n_D 1,4892 другая — с т. заст. +68°, содержащая ди- и трициклич. I, с числом С в боковых цепях 32—36, n_D 1,5254. Из парафина, полученного обработкой петролатума ТГ мочевиной, выделены ароматич. Ф с т. заст. +68°, n_D 1,4886, содержащая, главным образом, гомологи C_6H_6 с 26—29 атомами С в боковых цепях, и вторая ароматич. Ф с т. заст. +80°, n_D 1,5099, состоящая из 80% ди- и 20% трициклич. углеводородов с 27—30 атомами С в боковых цепях. Из СК выделены две ароматич. Ф, одна с т. заст. +26°, представляющая собой смесь ди- (80%) и трициклич. (20%) углеводородов с боковыми цепями, содержащими 25—28 атомов С, другая ароматич. Ф с т. заст. +42°, являющаяся смесью 70% трициклич. и 30% дициклич. углеводородов с 24—28 атомами С в боковых цепях. Г. М.

26611. Окисление в тонком слое нафтеновых и ароматических углеводородов, выделенных из масел. Кичкин Г. И., Великовский А. С., Нефт. хоз-во, 1955, № 7, 71—74

Приводятся физ.-хим. свойства и результаты окисления в тонком слое по методу Папок фракций нафтеновых (I) и ароматич. углеводородов (II), выделенных из остаточного масла адсорбцией на силикагеле. Установлено, что I образуют продукты окислительной конденсации (ПОК) в кол-ве в 1,5—2 раза больше, чем исходное масло, причем заметно повышено также кол-во летучих продуктов. Склонность II к окислению зависит от цикличности: трициклич. II не образуют ПОК и характеризуются в 5 раз большей рабочей фракцией, чем моноциклич., бициклич. II по склонности к окислению занимают промежуточное положение; по кол-ву образующихся летучих продуктов и ПОК они равноценны с исходным маслом. Моноциклич. II имеют, примерно, одинаковые с I показатели (высокая испаряемость 60—63%, большое лакообразование — 27% и малая рабочая фракция 10—14%). Моноциклич. II не способны к торможению р-ции окисления I, в то время как би- и особенно трициклич. II, добавленные в кол-ве 20% к I, увеличивают рабочую фракцию в 2,6—2,8 раза и снижают кол-во ПОК на 20—30%. Сравнением действия би- и трициклич. II с многофункциональной присадкой типа барийалкилфенолсульфидов показано, что 20% II снижают выход продуктов окисления I так же, как и 5% присадки, при этом действие II и присадки проявляется, главным образом, по линии торможения р-ций окислительной конденсации. Б. Э.

26612. Смазка силовой передачи и шасси автомобиля. Трансмиссионные масла и смазки. Фальбуш (Schmierung der Kraftübertragung und der Kraftfahrzeug-Fahrgestells Getriebeöle und Schmierfette. Fahlbusch Fritz), Erdöl und Kohle, 1954, **7**, № 1, 45—48 (нем.)

Обзор конструкций узлов силовой передачи автомобиля, смазочных систем шасси и применяемых масел и смазок. В. Р.

26613. Контактный эффект как фактор окисления масла в двигателях внутреннего сгорания. Венцель С. В., Изв. АН СССР, Отд. техн. н., 1955, № 7, 139—144

Испытаниями на специально сконструированном многодисковом приборе показано, что для старения масла, даже при кратковременном опыте, не обязательно наличие высоких т-р и других факторов, характерных для условий работы в двигателе, как прорыв газов, барботаж и т. д. При средней т-ре 32—36° в приборе наблюдалось сравнительно глубокое окисление масла, обусловленное контактным эффектом при трении и изнашивании металлич. поверхностей. При контактах шероховатостей и неровностей, вследствие развивающихся при этом высоких т-р порядка 600—900°, в прилегающих объемах масла происходят глубокие изменения и старение масла прогрессирует в микрообъемах, т. е. носит местный характер, связанный с диспергированием и деформацией трущихся поверхностей в процессе трения. Опыты, проведенные на двигателе Л-3, показали относительно большую роль контактного эффекта в окислении масла, причем наиболее сильно это сказывается на образовании асфальтовосмолистых продуктов и повышении общей органич. кислотности. Контактный эффект проявляется в первую очередь в подшипниках, зубчатых колесах и нижней части гильзы цилиндра, где средние т-ры невелики и куда попадает небольшое кол-во масла. Б. Э.

26614. Влияние примесей, содержащихся в остаточных минеральных маслах, на работу установок. Мильвио (Influenza delle impurità contenute negli olii minerali residui sull economia degli impianti. Milvio Daniele), Termotecnica, 1955, **9**, № 4, 151—152 (итал.)

Повышенное содержание в остаточных маслах S и соединений N и Na вызывает ряд нежелательных явлений (коррозия маталлич. частей, осадки на лопастях турбин, понижение устойчивости огнеупорных конструкций и т. п.), которые снижают экономичность использования этих продуктов. Желательно применение добавок, улучшающих качество масла, а также дифференцирование его стоимости в зависимости от содержания указанных вредных примесей. Е. П.

26615. Самовоспламенение синтетических масел. Дитрих (Selbstentzündung von synthetischen Ölen. Dittrich W.), Technik, 1955, **10**, № 8, 465—467 (нем.)

Приводятся сравнительные данные по т-рам самовоспламенения (ТС) при различных скоростях подачи O_2 для минер. смазочного масла с вязкостью $°E_{20}$ — 8, C_6H_6 и следующих синтетич. масел силиконового характера; полимерный метилсилоксан (I) с $°E_{20}$ — 6,8; дибензоксидиметоксисилан (II) с $°E_{20}$ — 4,6; тетракрезоксисилан (III) с $°E_{20}$ — 6,8; дибензоксидибутокси-

силан (IV) с $°E_{20}$ — 2; тетрабутоксисилан (V) с $°E_{20}$—0,38; тетраизобутоксисилан (VI) с $°E_{20}$ — 0,45. Установлено, что ТС силиконовых масел зависит от строения углеводородных радикалов, присоединенных к группе SiO_4. Наиболее высокие ТС имеют C_6H_6 и III, содержащий четыре толуольных радикала. При замене ароматич. радикала алифатич., а также с увеличением числа атомов С в последнем ТС понижается; поэтому ТС у II ниже, чем у III, а у IV ниже, чем у II. Наиболее низкое значение ТС (ниже, чем у минер. масла) имеют V и VI. По ТС масло I занимает промежуточное положение между маслами II и IV. Силиконовые масла характеризуются, в общем, более высокими ТС, чем применяемые минер. масла. Б. Э.

26616. Использование отходов синтетического алюмосиликатного катализатора для контактной очистки смазочных масел. Гольдберг Д., Абрамович С., Новости нефт. техники, 1955, № 5, 8—10

Поставлен ряд опытов по контактной очистке дистиллатного депарафинированного рафината (ДДР) и остаточного депарафинированного рафината (ОДР) отходами произ-ва шарикового алюмосиликатного катализатора (ОК) и отходами алюмосиликатного катализатора из регенераторов установки каталитич. крекинга (ОРК). Контактирование производилось при перемешивании перегретым паром, оптимальная т-ра очистки 270—275°. При расходе 10% ОК для остаточного масла получен фактор обесцвечивания (ФО) — отношение столба масла после очистки в *мм* колориметра КОЛ-1 к столбу исходного масла (1,50, а при расходе 15% — 2,10; для ОРК получен ФО 1,35 и 2,20, соответственно. После обжига ОРК при 600°, для выжигания остатков кокса, при расходе адсорбента в 10% был достигнут ФО 1,70. С крошкой широкопористого ОРК (радиус пор ~ 40 А) получены результаты, не уступающие эффекту зикеевской опоки: при 100° и 5%-ном расходе крошки ФО для ДДР составило 1,8, а для ОДР при 275° и 10% крошки получен ФО 1,70. С зикеевской опокой в первом случае при 150° получен ФО 1,8, а во втором при 270° — 1,65. Е. П.

26617. Определение кислотного числа трансформаторного масла. Шихер А. Г., Захарова Т. П., Сб. науч. тр. Ивановск. энерг. ин-та, 1955, № 6, 25—29

Разработан способ определения кислотного числа темных трансформаторных масел. Проба масла в кол-ве 10 *г* энергично перемешивается на лабор. приборе для встряхивания с 25 *мл* 0,01 н. р-ра NaOH в течение 20—30 мин. Прибавление 10 *мл* 20%-ного р-ра KCl облегчает расслаивание образовавшейся эмульсии. Обратное титрование производится 0,01 н. р-ром HCl с фенолфталеином. Получены хорошие результаты. Е. П.

26618. Проект стандарта DIN 1955 51804 на испытание смазочных веществ. Определение пенетрации консистентных смазок.— (Prüfung von Schmierstoffen. Bestimmung der Penetration von Schmierfetten. Norm. Entwurf, 1955, DIN 51804.—), Erdöl und Kohle, 1955, 8, № 8, 571—573 (нем.)

26619 Д. Исследование состава и свойств смол девонских нефтей Второго Баку. Делоне И. О. Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т нефти АН СССР, М., 1955

26620 Д. Изучение высокомолекулярной части битковской и сагайдакской нефтей. Скляр В. Т. Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т нефти АН СССР, М., 1955

26621 П. Полимеризация продукта рециркуляции из высокотемпературного крекинга с паром. Джонс (Polymerization of cycle oil from high-temperature steam cracking process. Jones Minor C. K.) [Standard Oil Development Co.]. Канад. пат. 499233, 12.01.54

Предлагается комбинированный способ крекинга и полимеризации олефинов, фенолов и дающих осадки компонентов крекинг-продуктов для получения стабилизированного котельного топлива и смол. Газойль подвергают крекингу при т-ре 565—815° в присутствии пара под давлением от одной до несколько *атм*, после чего из продуктов р-ции выделяют промежуточную фракцию с т. кип. 175—370° и перколируют ее в жидкой фазе через активный полимеризующий адсорбент-глину с объемной скоростью 0,5—2, поддерживая т-ру адсорбента 175—230°. Обработанный продукт отмывают щелочью, затем отгоняют от него требуемую фракцию котельного топлива; остаток представляет собой полимеры смолистого характера. В другом варианте патента адсорбент промывают незаполимеризовавшимися компонентами обработанного продукта, после чего стабилизированное топливо отгоняют. Е. П.

26622 П. Удаление металлов из нефтяного сырья для крекинга в псевдоожиженном слое. Мак-Кинли (Removal of metals from petroleum hydrocarbons followed by fluidized cracking. McKinley Joseph B.) [Gulf. Research and Development Co.]. Пат. США 2689825, 21.09.54

Нефтяные углеводороды предварительно обрабатывают путем смешения с небольшой порцией катализатора (К), состоящего в значительной степени из пыли, не загрязненной названными примесями, размеры частиц которой настолько малы, что они удаляются из цикла после однократного пропуска через крекинг-установку. Сырье и катализаторная пыль контактируются при т-ре ⩾150°, но не выше т-ры начала крекинга для указанных нефтяных фракций; время контактирования 10—60 мин., пока большая часть примесей не адсорбируется катализаторной пылью. После адсорбции примесей, но прежде, чем какая-либо доля углеводородов крекируется, смесь очищ. сырья с катализаторной пылью, поглотившей примеси, контактируется в зоне крекинга с основным кол-вом К, представляющим частицы большего размера, которые практически не содержат примесей. Крекинг осуществляется в псевдоожиженном слое К, после чего из зоны крекинга выводятся крекинг-продукт, К и пылевидная его часть с примесями; К регенерируется и возвращается в зону крекинга. Частицы К меньшего размера (включая загрязненную пыль), чем частицы основной массы К, отделяются и разделяются на более тонкодисперсную часть, состоящую в основном из пыли, практически целиком загрязненной примесями, и более крупнодисперсную часть почти не загрязненного К; пыль удаляют. Большая доля незагрязненного К измельчается до размеров пыли и удаляется при последующем пропуске через крекинг-установку. Свежее углеводородное сырье, содержащее примеси, контактируется с измельченным К для их удаления, как описано выше. Дается схема установки. Н. К.

26623 П. Процесс гидроформинга в псевдоожиженном слое. Горновский (Fluid hydroforming process. Gornowski Edward J.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2710827, 14.06.55

В первую реакционную зону, в которой поддерживаются необходимые для процесса реформинга т-ра и давление, непрерывно подаются углеводородное сырье, мелкораздробленный катализатор (К) и газ, богатый H_2. Поток реагирующих паров вместе с К подают через верх первой зоны во вторую реакционную зону, в которой скорость прохождения паров регулируется так, что образуется псевдоожиженный слой частичек К,

взвешенных в углеводородных парах. Из верхней части второй зоны выводят пары продуктов р-ции, а поток частиц К удаляют снизу непосредственно из псевдоожиженного слоя. Этот поток К нагревают в неокислительной атмосфере до т-ры значительно более высокой, нежели т-ра реакционных зон, возвращают его в первую реакционную зону, после чего удаляют оттуда 2-й поток частиц К и переводят его в зону регенерации, где выжигают углистые отложения. Регенерированный К возвращают в первую реакционную зону. Е. П.

26624 П. Получение бензола и его гомологов (Process for the preparation of benzene and benzene homologues) [Naamlooze Vennootschap de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Англ. пат. 720064, 15.12.54 [Petroleum, 1955, 18, № 6, 231 (англ.)]

Циклоалканы C_6 при дегидрировании в паровой фазе при 450—525° в присутствии Pt-катализатора на кислом носителе и H_2-содержащего газа под давлением образуют C_6H_6. Циклоалканы, содержащие более 6 атомов С, дегидрируются отдельно в паровой фазе при более высокой т-ре. При этом давление газа, выделяющегося из высокоуглеродистого продукта после дегидрирования выше, чем давление, применяемое при дегидрировании циклоалканов C_6. Вследствие этого газ полностью или частично расходуется на переработку этих циклоалканов. Д. С.

26625 П. Процесс адсорбции. Этерингтон (Adsorption process. Etherington Lewis D.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2710668, 14.06.55

Разделение компонентов смеси газообразных углеводородов, состоящей из CH_4, а также углеводородов C_2 и C_3, методом адсорбции осуществляется при нисходящем движении адсорбента через зону адсорбции, состоящую из 2 секций, расположенных выше и ниже места ввода газовой смеси и снабженных охлаждающими змеевиками, через среднюю ректификационную секцию, где адсорбент орошается углеводородами C_2 и C_3 и через примыкающую к ней снизу секцию десорбции, где адсорбент нагревается для десорбции углеводородов C_3, причем образуются пары орошения для секции ректификации, CH_4 выводится сверху зоны адсорбции, углеводороды C_3 в виде потока паров из секции ректификации, а углеводороды C_2 (кроме паров орошения) выводятся как поток паров из секции десорбции. Горячий адсорбент, удаляемый из секции десорбции, охлаждается и возвращается в секцию адсорбции. Е. С.

26626 П. Обессеривание углеводородов. Портер, Норткотт (Dezulphurization of hydrocarbons. Porter F. W. B., Northcott R. P.) [Anglo-Iranian Oil Co., Ltd]. Англ. пат. 697222, 16.09.53

Пары экстракта ароматич. углеводородов в смеси с H_2, полученным в этом процессе, пропускают над катализатором дегидрирования-обессеривания под давлением и при т-ре, обеспечивающих превращение значительной части S в H_2S и получение обогащенной H_2 газовой смеси. Последнюю отделяют от обработанного экстракта и возвращают в реакционную зону со скоростью, достаточной для поддержания необходимого парц. давления H_2. Обработку проводят при 380—430°, давл. 4—14 *ат* и скорости газа 10 об. на 1 об. катализатора в 1 час, в качестве катализаторов применяются окислы и (или) сульфиды металлов VI группы периодической системы в чистом виде, в виде смеси либо на носителе: боксите, активированной Al_2O_3 или кизельгуре (предпочтительно $Co_2(MoO_4)_3$ на Al_2O_3). В процессе обработки давление поддерживают на определенном уровне путем удаления избытка газа из системы или повышают до равновесного, при котором кол-во выделившегося H_2 равно кол-ву поглощенного. Катализатор может быть предварительно активирован обработкой H_2S или H_2S-содержащими газами. Пример: SO_2-экстракт с содержанием S 0,69 вес.% пропускают 100 час. с объемной скоростью 2 над $Co_2(MoO_4)_3/Al_2O_3$ при 415° и 7 *ат*, в результате получают продукт, содержащий 0,05% S. М. К.

26627 П. Обессеривание нефтяных фракций (Process for sweetening hydrocarbon oils) [Standard Oil Co.]. Англ. пат. 711925, 14.07.54 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 11, ii578 (англ.)]

Патентуется процесс очистки от активной S меркаптансодержащих нефтяных фракций, в частности, стойких по цвету продуктов с т. кип. 150—345° (тяжелый лигроин, керосин, дизельное топливо и др.). Углеводородное сырье контактируют в жидком состоянии с катализатором, состоящим в основном из инертного адсорбционного материала, фтористой меди и ≥8% воды, при 85—110° в присутствии свободного O_2. Катализатор получают нанесением фтористой меди (5—20 вес.%) и воды (20 вес.%) на инертный адсорбционный материал (60—75 вес.%), напр. фуллерову землю. И. Ш.

26628 П. Обессеривание нефти (Desulphurisation of petroleum) [Anglo-Iranian Oil Co. Ltd]. Австрал. пат. 161511, 17.03.55

Патентуется процесс гидроочистки сырой нефти в присутствии катализатора. Сырье пропускают при высокой т-ре и давлении в реакционную зону, где оно контактируется в присутствии H_2 со смесью окислов Со и Мо с соединением Со и Мо с кислородом или же со смесью одного или обоих указанных окислов и названного соединения, нанесенных на трехводный боксит; последний предварительно нагревают не менее 2 час. при 550°, он имеет величину поверхности >120—125 *м²/г*, измеренную методом поглощения N_2. Т-ру процесса поддерживают в пределах 400—450°, а давл. 35—100 *ати*, в этих условиях осуществляется гидрирование органич. S-соединений (до H_2S) и низших углеводородов. Е. П.

26629 П. Гидроочистка сырой нефти (Hydrofining crude petroleum) [Anglo-Iranian Oil Co. Ltd]. Австрал. пат. 160961, 24.02.55

Для получения из сырой нефти продуктов со значительно пониженным содержанием S сырье пропускают через зону очистки, где оно контактируется с устойчивым к S катализатором гидрогенизации при повышенных т-ре и давлении; при этом органич. связанная S переходит в H_2S. Затем, без значительного снижения т-ры и давления все полученные продукты попадают в зону разделения, где газы отделяют от жидких продуктов, после чего производят перегонку их для выделения нужных фракций с пониженным содержанием S. Е. П.

26630 П. Очистка парафина. Аккерман (Wax refining. Ackerman William A.) [Sun Oil Co.]. Пат. США 2708652, 17.05.55

Процесс дезодорации и обесцвечивания парафина состоит: в приготовлении смеси расплавленного парафина с отбеливающей глиной, взятой в кол-ве 14—170 *кг* на 1 *м³* парафина и содержащей до 2 вес.% влаги; в пропускании через эту смесь в течение 0,5—3 час. удаляющего влагу инертного газа в кол-ве 0,18—4,5 *м³* на 1 *кг* глины; в непрерывном удалении газа с влагой из смеси и отделении от глины очищ. парафина. Г. М.

26631 П. Стабилизированное жидкое топливо, содержащее добавку продукта конденсации сернистого аммония, формальдегида и моноалкилфенола. Смит, Кантрелл (Stabilized hydrocarbon fuel oils containing a condensation product of ammonium sulfide, formaldehyde, and a mono-alkyl phenol. Smith Herschel G., Cantrell Troy L. [Gulf Oil Corp.]. Пат. США 2711947, 26.04.55

Предлагается жидкое топливо, состоящее в большей части из нефтяных остатков, к которым прибавлено

небольшое кол-во, достаточное для стабилизации против образования осадка и нежелательных красящих в-в, продукта, полученного путем конденсации в водн. среде 1 моля $(NH_4)_2S$ и 2—5 молей формальдегида, при т-ре $\leqslant 95°$, с 2—4 молями моноалкилфенола с 4—12 атомами С в боковой цепи. Е. П.

26632 П. Печи с впрыском горючего (Fours à combustible injecté) [Soc. des Fours Industriels et Metallurgiques S. O. F. I. M.]. Франц. пат. 1032856, 30.06.53 [Chaleur et ind., 1954, **35**, № 345, 39d (франц.)]

При выходе из горелки струя горючего газа смешивается с инертным газом, выходящим в виде дыма из самой печи. Это вызывает понижение т-ры, в результате чего совершенно не образуется кокса и внутри печи создается восстановительная атмосфера без взвешенных твердых частиц. Способ может быть применен для газификации мазута. Е. П.

26633 П. Смеси котельных топлив (Heating oil blends) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 711259, 30.06.54 [J. Appl. Chem., 1955, **5**, № 2, i180 (англ.)]

Перегонкой сырой нефти получают исходное котельное топливо (ИКТ) и газойлевую фракцию, которую подвергают крекингу, получая более низкокипящие углеводороды и фракцию с пределами кипения котельного топлива (КТ). Путем обработки этой фракции H_2 ($\geqslant 0{,}011$ *м*³ на 1 *л* фракции, предпочтительнее $\geqslant 0{,}007$ *м*³ на 1 *л*) при 260—345° в присутствии катализатора гидроочистки, напр. окиси Мо на Al_2O_3, получают продукт, который при смешении с ИКТ дает улучшенное КТ, пригодное для использования в топках различных систем (в качестве бытового или промышленного КТ, а также в качестве дизельного топлива. Напр. КТ пропускается над катализатором со скоростью 8 объемов на 1 объем катализатора с H_2 ($< 0{,}009$ *м*³ на 1 *л* топлива) при 315° и давл. 14 *кГ/см*²; получающийся продукт с содержанием S равным 1,48% (1,54% у КТ), коксовым числом по Конрадсону (КК) 0,02% (0,13% у КТ) смешивается с 1 объемом ИКТ с КК 0,05% и дает смесь с КК 0,02%, тогда как смесь с КТ, не подвергавшимся гидроочистке, имеет КК 0,25%. М. Щ.

26634 П. Нефтяной сульфонат (Petroleum sulphonate) [N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Австрал. пат. 161590, 17.03.55

Для получения основного растворимого в нефтепродуктах щел.-зем. нефтяного сульфоната р-р нефтяного сульфоната щел. металла или NH_4 в нефтяной фракции смешивают с низкомолекулярной, растворимой в воде и в нефтепродуктах О-содержащей органич. жидкостью. Смесь контактируют с водорастворимой щел.-зем. солью неорганич. к-ты, добавляя воду в кол-ве, достаточном для образования 2 слоев: слоя р-ра нейтр. нефтяного сульфоната щел.-зем. металла в органич. жидкости и водн. слоя. Слои разделяют, к органич. жидкости прибавляют основное соединение щел.-зем. металла и значительное кол-во воды, после чего удаляют из смеси органич. жидкость и обезвоживают ее (смесь). Е. П.

26635 П. Способ и аппаратура для получения из природного газа смеси жидких углеводородов, содержащей жидкий метан. Мук (Verfahren und Vorrichtung zur Gewinnung eines insbesondere flüssiges Methan enthaltenden Gemisches flüssiger Kohlenwasserstoffe aus Erdgas. Muck Otto H.). Пат. ФРГ 930749, 25.07.55

Способ получения из природного газа (ПГ) смеси жидких углеводородов, содержащей, в частности, жидкий CH_4, заключается в том, что давление ПГ, после предварительного охлаждения его, снижают от исходного значения до требуемого в трубопроводе дальнего газоснабжения, т. е. со 130—170 до 40—50 *атм* и за счет происходящего при этом охлаждения газ частично сжижается. Предварительное охлаждение ПГ осуществляется с помощью холодильной машины, работающей за счет энергии, получаемой от расширительной машины, в свою очередь, работающей за счет расширения ПГ. Расширительная машина спарена с генератором тока и заключена вместе с ним в газонепроницаемую оболочку. Б. Э.

26636 П. Получение горючих газов из жидких или газообразных топлив (Process for the production of combustible gases from liquid or gaseous fuels). Англ. пат. 716710, 13.10.54 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 5, 3512 (англ.)]

Газ, содержащий H_2 и CO, получают конверсией углеводородного топлива с O_2 и водяным паром в установке, состоящей из реактора и двух попеременно работающих регенераторов; из них один служит для подогрева O_2 и пара перед смешением, другой — для охлаждения полученных горючих газов. Предварительно подогретая в регенераторе смесь O_2 и пара вводится в реактор, куда через форсунку одновременно вводится жидкое топливо; в этом реакторе развивается т-ра $\sim 1250°$, и жидкое топливо почти целиком превращается в горючие газы, которые проходят затем через регенератор предварительного подогрева, охлажденный в предшествующий рабочий период. Здесь может быть сожжено некоторое кол-во топлива и образующиеся горячие продукты сгорания смешиваются с подогретым паром и остаточным O_2. М. Щ.

26637 П. Антифриз. Невелинг (Antifreeze. Neveling Fred J.). Пат. США 2700653, 25.01.55

Предложен некоррозирующий р-р антифриза для двигателей внутреннего сгорания, состоящий (в вес.%) из 22—36 $CaCl_2$; 58—72 H_2O (причем сумма $CaCl_2$ и H_2O составляет ~ 94 от всего р-ра); 4—5 сахара, представляющего собой моно-, ди- или трисахарид либо сахарозу; 0,1—0,2 нитрата Na, K или Li; 0,05 $BaOH_2$; 0,4—0,6 N-соединения типа моно-, ди- или триэтаноламина либо морфолина; 0,2—0,4 растворимого крахмала (крахмал и вода образуют в р-ре обратимый коллоид) и $\sim 0{,}05$ мочевины. Р-р должен иметь pH порядка 7—9. Н. К.

26638 П. Способ гидрирования под давлением углей, смол, нефтей, их продуктов перегонки или превращения. Хупе, Сесич, Брендлейн (Verfahren zur Druckhydrierung von Kohlen, Teeren, Mineralölen oder ihren Destillations- oder Umwandlungsprodukten. Hupe Richard, Szeszich Lajos von, Brendlein Heinrich) [Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler]. Пат. ФРГ 926664, 21.04.55

Предлагается способ гидрирования (Г) под давлением углей, смол, нефтей, их продуктов перегонки или превращения в присутствии катализаторов (К) и H_2S, конц-ия которого в аппарате для гидрирования устанавливается в пределах 1—12% от гидрируемого продукта с тем, чтобы повысить активность К по сравнению с Г в отсутствие H_2S или в присутствии H_2S, образующегося за счет S, содержащейся в сырье. Способ отличается тем, что в качестве К применяются природные материалы, в частности, богатые Fe, как боксит, глина или цеолит, которые состоят, в основном, из гидратированных Al-соединений. К могут также подвергаться обработке H_2S в реакторе перед гидрированием. Примеры: 1. Буроугольное масло из Средней Германии, содержащее 12,6% фенолов и 1,22% S, подвергается Г в присутствии бокситного К, осерненного следующим образом: красный сырой боксит, богатый Fe, размалывается до кусочков величиной с горошину, загружается в аппарат для гидрирования и в течение нескольких часов при 450° и нормальном давлении обрабатывается струей пара, содержащего H_2S. Затем при 500° вводится сырье и под давл. 200 *ат* подается H_2, к которому добавляется 3% H_2S. Выход

бензина, не содержащего фенолов, составляет 56,8%, что соответствует аналогичным результатам, получаемым при Г над дорогостоящим MoO_3. При Г без добавления H_2S получается всего 20,5% бензина худшего качества. 2. В реакционный аппарат загружается К, приготовленный из глины, содержащей наряду с большим кол-вом кремневой к-ты, 22,3% Al_2O_3 и 5,8% Fe_2O_3. После нагрева до 450° через К при нормальном давлении пропускается H_2, к которому примешано 10% H_2S. После 2-часовой обработки К давление поднимается до 200 *ат* и в реакционный сосуд пропускается с H_2 каменноугольное масло (пределы кипения 250—380°), смешанное с 4% CS_2. В результате получается 99% жидкого продукта, содержащего 47,3% бензина, бесцветного, свободного от фенолов, с высокой детонационной стойкостью. В процессе Г одновременно образуется среднее масло, которое направляют на повторное Г, и получают дополнит. кол-во бензина. Б. Э.

26639 П. Термическая переработка твердых углеродсодержащих материалов. П а л м е р, А л е к с а н д р (Heat treatment of solid carboncontaining materials. P a l m e r George H., A l e x a n d e r C r u z a n) [The M. W. Kellogg Co.]. Пат. США 2713590, 19.07.55

Процесс получения жидких органич. соединений из угля состоит в продувке мелкораздробленного углеродсодержащего материала чистым O_2 со скоростью, достаточной для образования псевдоожиженного слоя, при которой в первой реакционной зоне (РЗ) часть С реагирует с O_2 при 980—1090°, образуя газ, содержащий, в основном, CO и $<1\%$ CO_2, причем экзотермич. характер р-ции достаточен для поддержания в первой зоне необходимой т-ры без подвода тепла извне. Далее следует продувка сырья паром во второй РЗ, также со скоростью, достаточной для образования псевдоожиженного слоя, при этом С реагирует с паром при 815—925° с образованием H_2 и CO в качестве основных продуктов р-ции, при циркуляции углеродсодержащего сырья через указанные РЗ для поддержания заданной т-ры; поток продуктов, содержащих мелкодисперсную золу и непрореагировавший С, выводится раздельно из первой и второй РЗ, затем разделяется на сепараторе для отделения золы и исходного материала, с использованием в теплообменниках тепла горячих реакционных газов нагрева O_2 и пара перед подачей их в РЗ. Реакционные газы пропускаются в зону синтеза, где H_2 и CO, превращаются в жидкие органич. соединения, CH_4 и CO_2, после чего жидкие продукты отделяются, а из газообразных компонентов выделяется CO_2, которую подают в первую РЗ; газы, оставшиеся после извлечения CO_2, вводятся во вторую РЗ. С. Г.

26640 П. Синтез углеводородов с восстановленным магнетитным катализатором. М а к-Г р а т, Р у б и н (Hydrocarbon synthesis with reduced magnetite catalyst. M c G r a t h Henry G., R u b i n Louis C.) [The M. W. Kellogg Co.]. Пат. США 2683726, 13.07.54

Предложено применение восстановленного пылевидного природного магнетита, содержащего небольшие кол-ва окислов Al, Si и Ti в псевдоожиженном слое для синтеза органич. соединений из CO и H_2. В. Щ.

26641 П. Способ обработки синтетического топлива—продукта конверсии водорода и окиси углерода. А р н о л д, Х е с с (Method for treating product of conversion of hydrogen and carbon monoxide into synthetic fuel. A r n o l d George B., H e s s H o w a r d V.) [The Texas Co.]. Пат. США 2707192, 26.04.55

Предложен процесс гидролиза в паровой фазе алифатич. сложных эфиров, содержащих до 4 атомов С, контактированием их с водяным паром при 260—540° с твердым основным неорганич. соединением щел.-металлич. характера, щел.-зем. металлич. характера или смесью обоих соединений. В. К.

26642 П. Стабилизированные составы минеральных смазочных масел. К а н т р е л л, С м и т (Stabilized mineral oil lubricant compositions. C a n t r e l l T r o y L., S m i t h H e r s c h e l G.) [Gulf Oil Corp.]. Пат. США 2707172, 26.04.55

Предложен смазочный состав, представляющий собой минер. смазочное масло, как основу и добавляемые к нему в кол-ве 0,01—1 вес. % следующие в-ва: 1) 2,6-дитретичный бутил-4-метилфенол; 2) несмолообразный продукт конденсации 1-го моля *n*-тетраметилбутилфенола, 4-х молей N-диметиланилина и 4-х молей формальдегида. Совместная конденсация указанных в-в осуществляется в присутствии катализатора — активированной глины (5—10 вес.%, считая на реагирующие в-ва) при 65—150°. Соотношение вес. ч. добавляемых в-в продуктов 1 и 2 варьирует в пределах от 1 : 4 до 4 : 1. Е. К.

26643 П. Способ предварительной обработки синтетических смазочных масел. К л а р, Г е й з е р (Verfahren zur Vorbehandlung synthetischer Schmieröle. C l a r Carl, G e i s e r N i k o l a u s) [Ruhrchemie A.-G.] Пат. ФРГ 905190, 25.02.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 3, 727 (нем.)]

Полученные полимеризацией ненасыщ. углеводородов смазочные масла, сопротивление старению которых должно быть улучшено с помощью добавок, напр. тионафтола или β-нафтиламина, перед внесением этих добавок обрабатывают при повышенной т-ре небольшими кол-вами $AlCl_3$ и (или) в-в с развитой поверхностью. Так, смазочное масло, полученное полимеризацией в присутствии $AlCl_3$ ненасыщ. углеводородов — продуктов гидрирования CO, нагревают после отделения $AlCl_3$ в течение 3 час. при 170° с $\sim$1% свежего $AlCl_3$ и 3% образовавшегося в процессе полимеризации двойного $AlCl_3$-соединения, после чего отделяют $AlCl_3$, фильтруют и перегоняют под вакуумом. Свободное от Cl масло, после обработки отбельной землей и фильтрации, смешивают с 0,2% тионафтола. Я. К.

26644 П. Консистентная смазка для высоких температур (High temperature grease) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 704858, 3.03.54 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 8, ii187 (англ.)]

Патентуется получение консистентной смазки, механически и термически стабильной вплоть до точки каплепадения и пригодной к употреблению при высоких т-рах, в присутствии влаги. Минер. смазочное масло смешивают с непредельной алифатич. монокарбоновой к-той C_3—C_4 (или соответствующим нитрилом), напр. акриловой, метакриловой или кротоновой к-той (2—4 ч.), либо предпочтительно с цианистым винилом. Нейтрализуют щелочью (1—3 ч.), напр. LiOH, либо окисью или гидратом окиси щел.-зем. металла (Ca), затем прибавляют насыщ. алифатич. к-ту C_{12}—C_{22} (10—20 ч.), напр. гидрированные к-ты рыбьего жира, нагревают до 50—105°, прибавляют еще 1—3% щелочи, нагревают далее до 150—235° и охлаждают. Е. П.

См. также: 24706, 25030, 25464, 25561, 26052, 26054, 27747, 27859, 27860, 28032, 28033

ПРОМЫШЛЕННЫЙ ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ

26645. Проблемы и новые пути использования сырья в промышленности органической химии. В и н н а к к е р (Probleme und neuere Wege zur Rohstoffversorgung der organischen Chemie. W i n n a c k e r K.), Chem. Ingr.-Techn., 1955, **27**, № 7, 397—403 (нем.; рез. англ., франц.)

Современной проблемой европейской хим. пром-сти и, в частности, пром-сти ФРГ, является определение правильных основ использования сырья в условиях меняющейся ситуации и повышенного спроса. Особенное значение имеет использование угля, нефти и природных газов. Рассмотрены возможности получения и использования C_2H_2, олефинов и насыщ. углеводородов. В. У.

26646. Сульфирование и сульфатирование. Гилберт, Джонс (Sulfonation and sulfation. Gilbert Everett E., Jones Paul E.), Industr. and Engng Chem., 1954, **46**, № 9, 1895—1912 (англ.)

Обзор работ по сульфированию и сульфатированию различных классов органич. в-в. Библ. 418 назв. Ф. Н.

26647. Металлический натрий и его применение в тонкой химической технологии. Ситтиг (Sodium metal: its applications in fine chemical manufacture. Sittig Marshall), Chem. Prod., 1955, **18**, № 9, 331—334 (англ.)

Описано получение и применение металлич. Na для произ-ва тетраэтилсвинца, жирных спиртов, синтетич. органич. в-в и металлоорганич. соединений. Приведены схемы произ-ва тетраэтилсвинца и восстановления сложных эфиров, а также данные анализов технич. металлич. Na. В. У.

26648. Виниловые мономеры из химических продуктов, выделяемых из нефти. Шилдкнехт (Vinyl-type monomers from petrochemicals. Schildknecht C. E.), Oil and Gas J., 1953, **52**, № 8, 84, 86 (англ.)

Среди углеводородов, извлекаемых из нефти, большое место занимают мономеры, источником которых являются C_2H_2 и C_2H_4. Ряд виниловых мономеров: винилхлорид, винилиденхлорид, винилацетат, хлоропрен, акриловые мономеры и многие другие являются сырьем для получения волокон, пластич. масс, синтетич. каучука, защитных антикоррозионных покрытий, детергентов и пр. Приводится таблица р-ций получения этих мономеров. Т. Ф.

26649. Исследование в области определения высших спиртов. Межан, Кати (Etude sur le dosage des alcools supérieurs. Méjane J., Cathy m-me), Inds agric. et aliment, 1955, **72**, № 7—8, 475—480 (франц.)

Приведены данные о точности официально принятых во Франции промышленных методов определения высших спиртов (сивушных масел) в спирте — ректификате. В качестве серийного метода предложен усовершенствованный электрофотометрич. метод Комаровского, позволяющий определять высшие спирты в конц-ии до 0,03 *г/л*, вместо 0,06—0,07 *г/л* по принятым методам. Продолжительность анализа 1 час вместо 2 час. по неизмененному методу Комаровского. Я. К.

26650. Диметилформамид. Тримборн (Dimethylformamid. Trimborn Werner), Chemiker-Ztg, 1954, **78**, № 20, 682—683 (нем.)

Описаны свойства и способы получения диметилформамида (I), являющегося хорошим р-рителем для полиакрилонитрила. I получают с хорошим выходом из метилформиата и диметиламина (см. герм. пат. 714311, и пат. США 2204371). I получают взаимодействием CH_3OH, NH_3 и CO при высоких т-ре и давлении, в присутствии соли слабой к-ты и щел. металла. Приводятся схемы протекающих р-ций. Свойства I: прозрачная, бесцветная, легко подвижная жидкость. Водн. р-рами не гидролизуется, омыляется с трудом. Т-ра кип. 153°/760 *мм*, т-ра заст. —61°, n_D^{20} 1,42—1,43, уд. в. 0,9496. Смешивается с водой во всех отношениях, поглощает влагу из воздуха, хорошо смешивается со спиртами, простыми и сложными эфирами, кетонами, хлорированными и ароматич. углеводородами. Бензиновые углеводороды при обычной т-ре практически с диметилформамидом не смешиваются. Является хорошим р-рителем для нитроцеллюлозы, ацетилцеллюлозы и различных естественных и искусств. смол. Плохо или совсем не растворяет высыхающие масла, алкидные смолы и бензинорастворимые смолы. Диметилформамид применяют главным образом как р-ритель для полиакрилонитрила при изготовлении синтетич. волокна. Н. А.

26651. Окись стирола (L'oxyde de styrène. C. N.), Rev. prod. chim., 1955, **58**, № 1212, 136—137 (франц.)

Приведены области применения и способы получения окиси стирола. С. Ш.

26652. Синтез пиридинов. Леви, Отмер (Synthesis of pyridines. Levy Sherman L., Othmer Donald F.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 4, 789—796 (англ.)

Описан каталитич. способ получения пиридина и пиколинов из CH_2O, CH_3CHO и NH_3 над катализатором из высокопористого SiO_2—Al_2O_3. Для снижения кол-ва смол альдегиды вводили со скоростью, соответствовавшей скорости их р-ции с NH_3. Перед вводом в зону р-ции исходные в-ва подогревали до т-ры р-ции. CH_2O и CH_3CHO вводили в стехиометрич. кол-вах, NH_3 — в избытке (319%). Т-ра р-ции 360°. Общая скорость подачи реагентов 1,18 *г/час* на 1 *г* катализатора. Оптимальный выход пиридина и пиколинов 48,6%. Приведена схема, а также указаны термодинамич. и кинетич. данные, нужные для проектирования. Н. С.

26653 Д. Разработка метода получения хлористого винила и дихлорэтиленов хлорированием этилена в среде расплавленных солей. Антонов В. Н., Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. хим.-технол. ин-т, М., 1955

26654 П. Способ фракционирования смесей органических соединений обработкой мочевиной. Ньюи, Шокал, Брэдли (Verfahren zur Fraktionierung von Mischungen organischer Verbindungen durch Behandlung mit Harnstoff. Newey Herbert Alfred, Shokal Edward Charles, Bradley Theodore Franklin) [N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Пат. ГФР 883605, 20.07.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 32, 7313—7314 (нем.)]

Смеси полярных органич. в-в с прямой цепью, обладающих различной степенью насыщенности, напр. жирные к-ты, получаемые при омылении растительных масел (льняного, соевого) и других жиров, их сложные эфиры, дегидратированные к-ты касторового масла, их метиловые эфиры, талловое масло или жирные спирты, обрабатывают мочевиной при 0—75° в метилизобутилкетоне (р-ритель). Кристаллич. аддукты мочевины с более насыщ. соединениями отделяют от менее насыщ. в-в. Б. М.

26655 П. Разделение органических соединений. Дайнерстейн (Separating organic compounds. Dinerstein Robert A.), [Standard Oil Co.]. Канад. пат. 507438, 16.11.54

Усовершенствованный способ выделения органич. в-в (углеводородов) с нормальной цепью (НУ), содержащей ≥6 атомов С, из их смесей с органич. в-вами (углеводородами), отличающимися конфигурацией и размерами молекулы, заключается в обработке смеси тонкоизмельченной мочевиной (I) в присутствии воды (0,5 моля на 1 моль I) при т-ре, давлении и времени, необходимых для образования твердого комплекса НУ с I, отделении непрореагировавших в-в от комплекса, разложении последнего при т-ре >80° (80—120°) водн. р-ром I насыщ. при 20° (степень его насыщения при 80—120° равна 60—25%) с последующим повышением конц-ии

I и выделением НУ в виде отдельной фазы. После этого р-р I охлаждают и выкристаллизовывают **I**, остающийся холодный насыщ. р-р I нагревают до т-ры > 80° и направляют его для разложения новой порции комплекса, а выделенную мелкокристаллич. **I** направляют на первую стадию цикла. Приведена схема процесса. Н. П.

26656 П. Стабилизация органических соединений. Розенуолд (Stabilization of organic compounds. Resenwald Robert H.) [Universal Oil Products Co.]. Пат. США 2705240, 29.03.55

Патентуется смолообразный продукт окисления, получаемый р-цией 2,5-диалкилфенола, в котором оба алкила являются вторичными или третичными, с окислителями (хлораты щел. металлов, соли железосинеродистой к-ты, PbO_2, Ag_2O или H_2O_2) при 0—100°. М. Л.

26657 П. Синтез метана. Джонсон (Synthesis of methane. Johnson William B.), [The M. W. Kellogg Co.]. Пат. США 2686819, 17.08.54

Цикличный процесс синтеза CH_4 из CO и паров воды состоит в р-ции пара со способным к образованию карбидов металлом (получаемым в предыдущей стадии) при т-ре достаточно высокой, чтобы образовались H_2 и окись металла. При взаимодействии последней с CO при надлежащей т-ре образуются карбид металла и H_2. Обработкой карбида H_2 при повышенной т-ре получают металл и газовую смесь, состоящую преимущественно из CH_4. Приведена технологич. схема. Н. П.

26658 П. Способ производства олефинов (Process for the production of olefins by the dehydrochlorination of alkyl chlorides) [Ruhrchemice A.-G.]. Англ. пат. 694488, 22.07.53 [Petroleum, 1954, **17**, № 7, 269 (англ.)]

Жидкие алкилхлориды (или их смеси) вводят в ректификационную колонну и нагревают в присутствии Al-силиката (катализатор) до 220—240°, причем образующиеся олефины и HCl-газ отбирают из верхней части колонны. Л. Г.

26659 П. Способ полимеризации и димеризации ненасыщенных углеводородов. Циглер, Геллерт (Verfahren zur Polymerisation unter überwiegender Dimerisation von ungesättigten organischen Kohlenwasserstoffen. Ziegler Karl, Gellert Hans Georg). Пат. ГДР 8689, 22.11.54

Ненасыщенные, прямые или разветвленные олефины (I), содержащие двойную связь в середине или конце цепи и имеющие >2 атомов С, или их смеси димеризуют и полимеризуют при 60—250° в присутствии активаторов ф-лы MeR_n, где Me — атом Be, Al, Ga или In, R—H или 1-валентный насыщ. алифатич. или ароматич. радикал, *n* — валентность металла. **I** с концевой непредельной группой, содержащие ⩾ 3 атомов С, димеризуют при нагревании (160—220°) под давлением. **I** с двойной связью в середине молекулы, содержащие 3—12 атомов С, димеризуют при 120—250°. Для получения продуктов смешанной димеризации, не загрязненных продуктами разложения активатора, один из сополимеризуемых I смешивают с активатором, органич. радикал которого имеет то же число атомов С, что и **I**. Затем смесь нагревают с другим **I**, образующиеся продукты р-ции удаляют и остаток используют в качестве активатора. В тщательно высушенную и не содержащую воздуха смесь 440 *г* пропилена и 720 *г* пентена-1 вводят 10 *г* твердого AlH_3, предварительно прогретого с соответствующими предосторожностями в высоком вакууме для удаления части эфира, кол-во которого составляет ~30% в конечном продукте. Смесь нагревают в автоклаве 2 часа при 70° и затем 15 час. при 210°. Жидкое содержимое автоклава промывают разб. HCl и затем тщательно фракционируют. При фракционировании выделяют пропилен (40 *г*), пентен-1 (90 *г*), 2-метилпентен (т. кип. 63°, 150 *г*), углеводороды, содержащие 8 атомов С (т. кип. 118—119°, 400 *г*), и 2-пропилпентен-1 (т. кип. 167°, 200 *г*). Фракция с т. кип. 118—119° состоит в основном из смеси примерно равных кол-в 2-метилгексена-1 и 2-пропилпентена-1. А. Ж.

26660 П. Конденсация 1-диазоалканов. Бакли, Рей (Condensation of 1-diazoalkanes. Buckley Gerard D., Ray Neil H.) [Imperial Chemical Industries, Ltd]. Пат. США 2671767, 9.03.54

Производственный метод получения полиалкилиденов состоит в контактировании эфирного р-ра по крайней мере одного 1-диазопроизводного алкана, содержащего 2—18 атомов С, с Cu-катализатором при 0—20° до тех пор, пока не исчезнет цвет диазосоединения и не перестанет выделяться N_2. Затем выделяют продукт из эфирного р-ра. И. Ш.

26661 П. Способ получения четыреххлористого углерода, а также перхлорэтилена. Хенниг, Шёнбург (Verfahren zur Herstellung von Tetrachlorkohlenstoff bzw. Perchloräthylen. Hennig Bruno, Schönburg Kurt) [VEB Elektrochemisches Kombinat Bitterfeld]. Пат. ГДР 4253, 20.10.54

CCl_4 и перхлорэтилен (I) получают сожжением CH_4 избытком Cl_2 с образованием пламени, после чего образовавшиеся хлорированные углеводороды (ХлУв) выделяют, а остаток Cl_2 в хвостовых газах, не выделяя содержащегося в них HCl-газа, применяют для повторного взаимодействия с CH_4. Для образования CCl_4 требуется больший избыток Cl_2 и применение непосредственного охлаждения реагирующих газов, а для образования **I** — меньший избыток Cl_2 без быстрого охлаждения реакционных газов. 6,5 *м³/час* Cl_2 смешивают в дюзе с 1 *м³/час* CH_4 и сжигают с образованием пламени со скоростью 30 *м/сек* в цилиндрич. металлич. трубе, снаружи охлаждаемой водой; выходящие газы охлаждают и получают смесь, состоящую из 82% CCl_4, 16% **I** и 2% смеси гексахлорэтана (II) и высококипящих ХлУв. Хвостовые газы содержат ~2,5 *м³* Cl_2 и 4 *м³* HCl-газа. Для повторного сожжения их смешивают в дюзе с 0,4 *м³/час* CH_4 и сжигают, как указано выше, со скоростью 20 *м/сек*, конденсацией газов получают смесь, состоящую из 88% CCl_4, 10% **I** и 2% **II** и высококипящих ХлУв; содержащийся в хвостовых газах HCl-газ выделяют известным способом. 6 *м³/час* Cl_2 смешивают в дюзе с 1 *м³/час* CH_4 и сжигают в цилиндрич. металлич. трубе, внутренняя поверхность которой покрыта керамикой, а внутреннее пространство заполнено пемзой; охлаждением выходящих газов получают смесь, состоящую из 67% **I**, 30% CCl_4 и 3% смеси **II** и высококипящих ХлУв. Хвостовые газы, содержащие ~2,5 *м³* Cl_2 и 4 *м³* HCl-газа, сжигают повторно с 0,5 *м³/час* CH_4 со скоростью ~20 *м/сек*, конденсацией газов получают смесь, состоящую из 56% **I**, 41% CCl_4 и 3% смеси **II** и высококипящих ХлУв. В. У.

26662 П. Производство галоидуглеродов. Пассино, Титерс, Мантелл (Manufacture of halocarbos. Passino Herbert J., Teeters Wilber O., Mantell Russell M.) [The M. W. Kellogg Co.]. Пат. США 2670389, 23.02.54

Галоидуглероды получают р-цией смеси F_2 и галоида, отличного от F_2, с углеродом в присутствии галогенида металла. Л. Г.

26663 П. Получение тетрафтордихлорэтана. Робертс (Production of tetrafluorodichloroethane. Roberts R.) [Imperial Chemical Industries, Ltd]. Англ. пат. 698127, 7.10.53 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 11, 6459 (англ.)]

В CCl_4, помещенный в стеклянный сосуд, пропускают при перемешивании и т-ре 30—34° 337 ч. Cl_2 и 520 ч. C_2F_4, облучая реактор Hg-лампой и пропуская медленный ток N_2 в свободное пространство над поверхностью

CCl_4. Перегонкой смеси выделяют 773 ч. тетрахлордифторэтана. Выход 95%. Л. Г.

26664. П. Получение галоидных соединений (Manufacture of halogen compounds) [Ethyl Corp.]. Англ. пат. 705734, 17.03.54 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 8, ii 228 (англ.)]

Галоидирование (хлорирование) органич. в-в (насыщ. углеводородов, напр., C_2H_6) проводят при нагревании (250—450°) с галогенидами металлов или NH_4 (хлористыми соединениями, напр., NaCl) в присутствии SO_3 (в кол-ве 0,5—8 молей на 1 моль органич. в-ва). Смесь 44 об. % C_2H_6 и 56 об.% SO_3 вводят в контакт с NaCl при 350—400°, при этом происходит 30%-ное превращение C_2H_6 в смесь C_2H_5Cl (выход 94%), дихлорэтанов и CO_2. В. У.

26665 П. Дегидрохлорирование хлорэтанов. Браун, Ларсон (Dehydrochlorination of chloroethanes. Brown John H., Jr, Larson Winston E.) [The Dow. Chemical Co.] Пат. США 2676997, 27.04.54

Полихлорированные этилены получают пропусканием паров монометилполихлорметанов и Cl_2 (0,1—5 мол. %) над металлич. Fe при 150—500°. Л. Г.

26666 П. Способ получения галоидфторэтиленов (Verfahren zur Herstellung von Halogenfluoräthenen) [Wacker-Chemie G. m. b. H.]. Австр. пат. 179289, 10.08.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 8, 1837 (нем.)]

Галоидфторэтилены получают из галоидфторэтанов отщеплением HCl путем пропускания паров исходных в-в при 200—300° над нагретыми поверхностями, покрытыми пористыми в-вами, напр. активированным углем или силикагелем, активированными добавкой солей, в особенности хлоридами Cu или щел.-зем. металлов. Из 1-фтор-1,1,2,2-тетрахлорэтана получают фтор-1,2,2-трихлорэтилен, из 1,1-дифтор-1,2, 2-трихлорэтана — 1,1-дифтор-2,2-дихлорэтилен. Б. Д.

26667 П. Получение хлорфторэтиленов. Фредерик (Process for preparing chlorofluoroethylenes. Frederick Marvin R.) [The B. F. Goodrich Co.]. Пат. США 2709181 24.05.55

1,1-дифтор-2,2-дихлорэтилен получают р-цией 1,1-дифтор-1,2,2-трихлорэтана с избытком гидроокиси щел. металла в водн. р-ре в присутствии небольшого кол-ва растворимого в масле поверхностноактивного в-ва (аралкилсульфонат или лецетины из соевых бобов). Л. Г.

26668 П. 1,2-Дибром-1,3,4,4-тетрахлор-1,2,3,4-тетрафторбутан. Ру (1,2-Dibromo-1,3,4,4-tetrachloro-1,2,3,4-tetrafluorobutane. Ruh Robert P.) [The Dow Chemical Co.] Пат. США 2676193, 20.04.54

Указанное в-во получают р-цией 1,3,4,4-тетрахлор-1,2,3,4-тетрафторбутилена-1 с Br_2. Л. Г.

26669 П. Гидратация олефинов в спирты. Хантер (Hydration of olefins to alcohols. Hunter William) [Camille Dreyfus]. Канад. пат. 508254, 14.12.54

Способ получения низших алифатич. спиртов, содержащих <4 атомов С, состоит в том, что в H_2SO_4 (конц-ия ≥85%) вводят ≥0,8 моля C_{2-3}-олефина на 1 моль к-ты, образовавшиеся алкилсульфаты гидролизуют нагреванием с 1—2-кратным кол-вом воды и после декантации маслянистых продуктов остаточную жидкость перегоняют, в результате чего получают головной погон в виде разб. водн. спирта. Продолжением перегонки до т-ры <115° получают кубовый остаток—серную к-ту (конц-ия H_2SO_4>70°). Условия получения C_2H_5OH из C_2H_4: конц-ия H_2SO_4~95%; молярное отношение $H_2SO_4 : C_2H_4$=1 : 0,8—1; вес. отношение этилсульфат: вода =1 : 1,2—1,5; т-ра отгонки головного погона ~75°; т-ра отгонки второго погона (менее чистого и более разб. спирта) с кубовым остатком (H_2SO_4 конц-ии ≥70%) — между 75 и 115°; давл. <100 *мм*. Второй погон возвращают (для замены части воды) на стадию гидролиза этилсульфатов, который может протекать в две ступени: сначала смесь алкилсульфатов и воды (второй погон) нагревают при непрерывном перемешивании до исчезновения диэтилсульфата как отдельной фазы, потом смесь кипятят до полного гидролиза моноэтилсульфата. Условия получения *изо*-C_3H_7OH из C_3H_6: конц-ия H_2SO_4 85—90%; C_3H_6: H_2SO_4=1 : 1; пропилсульфат: вода=1,8—1,9. Условия перегонки те же, что при получении C_2H_5OH. Я. К.

26670 П. Способ получения спиртов. Реппе (Verfahren zur Herstellung von Alkoholen. Reppe Walter) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 922585, 20.01.55

Способ получения спиртов гидратацией олефинов заключается в том, что олефины вводят в р-цию с водой в жидкой фазе при повышенных т-ре и давлении в присутствии нитридов W, Mo или V, в частности, низших нитридов этих элементов. Применяемые катализаторы могут содержать небольшие кол-ва окисей металлов, напр. Al_2O_3 или ZnO. Смесь 80 *г* пропилена, 540 *г* воды и 1 *г* W_2N_3 нагревают 12 час. в автоклаве из стали V_2A при 250°, давление достигает 120 *ат*. Жидкий продукт фильтруют и перегоняют, получают 54 *г* изопропилового спирта. Конверсия пропилена 47,3%. Процесс может быть оформлен в виде непрерывного способа. В. К.

26671 П. Способ получения кислородсодержащих органических соединений (Verfahren zur Herstellung sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen) [Chemische Verwertungsgesellschaft Oberhausen m. b. H.]. Пат. ФРГ 889293, 10.09.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 4, 881—882 (нем.)]

Кислородсодержащие органич. в-ва, в частности спирты, готовят гидрированием получаемого при синтезе углеводородов из CO и H_2 неочищ. первичного продукта, проводя процесс при 150—200° под давл. H_2 50—250 *ат* в присутствии высокоактивных катализаторов, как напр., скелетного Ni или тонкораздробленных металлов на носителях или Cu-катализатора, активированного Cr или Mn. Б. М.

26672 П. Способ получения кислородсодержащих соединений. Венцель, Гемасмер (Verfahren zur Herstellung sauerstoffhaltiger Verbindungen. Wenzel Wilhelm, Gemaßmer Alois) [Chemische Verwertungsgesellschaft Oberhausen m. b. H.]. Пат. ФРГ 888388, 31.08.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 9, 2073 (нем.)]

Способ состоит в том, что оксосинтез в присутствии катализаторов, содержащих металлы VIII группы, проводят в змеевике, через который прямоточно пропускают олефины, смесь CO+H_2 и катализаторы. Для лучшего смешения реагирующих в-в змеевик может иметь расширения и состоять из секций различного внутреннего диаметра, причем секции одинакового или различного диаметра могут иметь различную т-ру. Предпочтительно, чтобы концевая секция, где теплота р-ции незначительна, имела бóльший диаметр, чем начальная секция. Газы могут быть подведены к нескольким точкам змеевика в различных кол-вах. Так, можно подводить сначала одинаковые объемы CO и H_2 и по завершении р-ции собирать избыточные газы в одно из расширений (откуда они выводятся наружу), после чего продукты р-ции подвергают в следующих секциях змеевика прямому гидрированию введением H_2. Я. К.

26673 П. Получение продуктов из окиси углерода и моноолефинов. Брубейкер (Preparation of products derived from carbon monoxide and mono-olefins. Brubaker Merlin M.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2680763, 8.06.54

CO подвергают взаимодействию с моноолефином и с галоидом, галоидалканом, кетоалканом (содержащим

$\geqslant$1 атома Н в α-положении к кетогруппе), простым эфиром (содержащим $\geqslant$ 1 атома Н в α-положении к эфирной группе), тиолом или эфиром алифатич. к-ты (содержащим один атом Н в α-положении к карбоксилу) в присутствии в-в, образующих при условиях р-ции свободные радикалы, при т-ре выше 25° под давлением; продукты р-ции выделяют из полученной смеси. В. У.

26674 П. Производство кислородсодержащих органических соединений. Хейбшоу, Торнс (Production of oxygenated organic compounds. Habeshaw J., Thornes L. S.) [Anglo-Iranian Oil Co., Ltd]. Англ. пат. 702204, 13.01.54 [Fuel Abstrs, 1954, **15**, № 5, 64 (англ.)]

Олефины вводят в р-цию с CO и H_2 в присутствии Со-катализатора при условиях, благоприятствующих образованию кислородсодержащих органич. в-в. Для отделения этих в-в продукт р-ции подвергают обработке во второй зоне, остаток возвращают на первую стадию. Ю. Г.

26675 П. Карбинолы. Уорнер, Мо (Carbinol compounds. Warner Donald T., Moe Owen A.) [General Mills, Inc.]. Канад. пат. 508364, 21.12.54

Соединения общей ф-лы $ROOCC(R')(COOR)CH_2CH_2CH_2OH$, где R — низший алкил, а R—N-ацил (в частности, CH_3CONH—) получают каталитич. восстановлением соответствующих альдегидов при 60—150° и 70—140 *ат.* Я. К.

26676 П. Способ желатинирования или отверждения низших спиртов или их растворов. Кинтоф (Verfahren zur Gelierung bzw. zum Festmachen niederer Alkohole oder ihrer Lösungen. Kintof Walter). Пат. ФРГ 885536, 6.08.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 3, 622 (нем.)]

Желатинирование или отверждение низших спиртов, напр. этилового, или их р-ров осуществляют обработкой этих спиртов ацеталями высших спиртов (C_{18}) или смесью этих ацеталей с более или менее значительным избытком высших спиртов. Н. П.

26677 П. Получение γ-ацетопропилового спирта. Копелин (Preparation of γ-acetorpropanol. Copelin Harry B.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2682546, 29.06.54

γ-Ацетопропиловый спирт получают р-цией 2-метилфурана (I), растворенного в низшем насыщ. диалкилкетоне, имеющем 3—5 атомов С, с H_2 и водой в присутствии металлич. Pd (катализатор) и небольшого кол-ва сильной минер. к-ты при 0°—150°. Р-р должен содержать $\geqslant$0,5 ч. кетона на 1 ч. I, реакционная смесь должна содержать $\leqslant$5 молей воды на 1 моль I. Н. П.

26678 П. Экстракция органических соединений солями карбоновых кислот. Уокер (Extraction of organic compounds with carboxylic acid salts. Walker Scott W.) [Stanolind Oil and Gas Co.]. Пат. США 2691669, 12.10.54

Маслорастворимые кислородсодержащие соединения (спирты, альдегиды, кетоны) выделяют из их р-ров в углеводородах обработкой р-ра водн. р-ром, содержащим несколько более 30% не имеющей поверхностноактивных свойств соли маслорастворимой карбоновой к-ты, и последующим отделением углеводородного слоя от водн. экстракта, содержащего кислородные органич. соединения. Приведена технологич. схема. Н. П.

26679 П. Кристаллизация пентаэритрита. Кейк (Pentaerythritol crystallization process. Cake William R.) [Heyden Chemical Corp]. Пат. США 2696507, 7.12.54

Практически чистый кристаллич. пентаэритрит (I) с низким содержанием формиата получают, упаривая реакционную смесь, образующуюся при конденсации CH_2O и CH_3CHO в присутствии щел. катализатора, до уд. веса 1,30—1,40 при т-ре ~50°. Полученную суспензию нагревают для растворения I, охлаждают и выкристаллизовывают I. Б. М.

26680 П. Способ получения полихлорированных эфиров (Verfahren zur Herstellung von polychlorierten Athern) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 898588, 3.12.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 9, 2070 (нем.)]

Способ заключается в р-ции α-хлорэфиров с ненасыщ. соединениями, содержащими $\geqslant$1 атома Cl при олефиновых атомах С, в присутствии галогенидов поливалентных металлов, катализирующих р-ции присоединения (галогенидов Hg^{2+}, Zn, Sn^{4+}, Fe^{3+}, Sb^{5+}, Al). Т-ру р-ции держат путем охлаждения на уровне ~20—35°. Описано получение эфиров: 3,3-дихлорпропилметилового, т. кип. 138°, 2-(дихлорметил)-пропандиол-1,3-диметилового, т. кип. 110—112°/23 *мм*, 3,3,3-трихлорпропилметилового, т. кип. 42°/4 *мм*, 2-(трихлорметил)-пропандиол-1,3-диметилового, т. кип. 120—125°/2 *мм*, 2,3,3-трихлорпропилметилового, т. кип. 70°/15 *мм*, 2,3,3,3-тетрахлорпропилметилового, т. кип. 79—82°/15 *мм*, 3,3,3′,3′-тетрахлордипропилового, т. кип. 135°/17 *мм*, 3,3,3,3′,3′,3′-гексахлордипропилового, т. кип. 135—139°/1 *мм*, 2,3,3,2′,3′,3′-гексахлордипропилового, т. кип. 150—153°/2 *мм*, 2,3,3,3-тетрахлорпропилхлорметилового, т. кип. 89—91°/2 *мм* и октахлордипропилового, т. кип. 181°/1 *мм*. В-ва являются р-рителями и полупродуктами. Я. К.

26681 П. Способ получения монопентаэритритдихлоргидринового эфира сернистой кислоты. Пич (Verfahren zur Herstellung des Pentaerythrit-dichlorhydrinmonoschwefligsäureesters. Pietsch Helmut) [Henkel und Cie G.m.b.H.]. Пат. ФРГ 881039, 25.06.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 10, 2298 (нем.)]

Указанное в-во, ф-лы $(ClH_2C)_2CCH_2OSOOCH_2$ (с кольцевой связью) (иглы с т. кип. 113—115°/4,5 *мм*, т. пл. 30°) получают конденсацией пентаэритрита при т-ре $\leqslant$130° с $SOCl_2$ в присутствии C_5H_5N в мол. соотношении 1 : 2—1 : 0,2. В приведенных примерах на 3 или 9 молей пентаэритрита действуют 10 или 30 молями $SOCl_2$ в присутствии 1 или 3 молей C_5H_5N. Я. К.

26682. П. Получение формальдегида. Теббот (Production of formaldehyde. Tebboth J. A.) [British Oxygen Co., Ltd]. Англ. пат. 716180, 29.09.54 [J. Appl. Chem., 1955, **5**, № 4, I 588 (англ.)]

Горячие газы (т-ра >350°), содержащие CH_2O и получаемые при окислении углеводородов, имеющих $\leqslant$4 атомов С (напр., при окислении CH_4 непрерывным способом), охлаждают до т-ры $\leqslant$350° (250—350°) с хорошей регенерацией тепла и без значительного разложения CH_2O контактированием газов с движущейся насадкой из неметаллич. огнеупорного материала (напр., из гальки), причем соотношение поверхность: объем насадки должно быть $\geqslant 2$ *см*$^{-1}$. Дальнейшее охлаждение производят в стандартном трубчатом теплообменнике из латуни или нержавеющей стали. М. М.

26683 П. Способ получения дивинилацеталя ацетальдегида и его изомеров. Херман, Хенель, Винклер (Verfahren zur Herstellung von Acetaldehyddivinylacetal und seinen Isomeren. Herrmann Willy O., Haehnel Wolfram, Winkler Heinz) [Consortium für elektrochemische Industrie G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 875348, 30.04.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 29, 6587 (нем.)]

Дивинилацеталь ацетальдегида и его изомеры готовят из производного винилацетата (I), получаемого по пат. ФРГ 844441, или из его гомологов (см. пат. ФРГ 848952). Для этого I или его гомологи нагревают в вакууме в присутствии в-в с активной поверхностью, напр. силикагеля, активированного угля или пемзы, добавляя в-ва, связывающие к-ту, напр. известь. Пропуская I через силикагель при 200—300° и 40—60 *мм*

и перегоняя полученный продукт над содой, получают в-ва общей ф-лы $C_6H_{10}O_2$, которые могут иметь строение:

$CH_3CH(OCH{=}CH_2)_2$, $CH_3CH{=}CHCH\langle{}^{O}_{O}\rangle CHCH_3$,

$CH_3CH{=}CHCH(OH)OCH{=}CH_2$, $CH_3CH{=}CHCH_2O-(OH){=}CH_2$ и $CH_3CH{=}CHCH_2OCOCH_3$. Б. М.

26684 П. **Способ получения кислородсодержащих производных пропилена.** Холл, Стерн (Oxygen-containing propene derivatives. Hall R. H., Stern E. S.) [Distillers Co. Ltd]. Англ. пат. 695789, 19.08.53 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 4, 392—393 (англ.)]

Производные пропана общей ф-лы: $ROCH_2CHR'''$-$CH(OR')OR''$ (R, R' и R'' — алкил, арил, аралкил или циклоалкил; R''' — H или алкил) подвергают пиролизу в присутствии катализатора крекинга (преимущественно кислого или основного, напр. хинолина) и стабилизирующего в-ва при 325—425°; получают диэфир общей ф-лы $ROCH_2CR'''{=}CHOR'$ и (или) акролеинацеталь общей ф-лы $CH_2{=}CR'''CH(OR')OR''$- и разделяют их. Можно подобрать условия, благоприятствующие образованию тех или иных продуктов, побочные продукты легко могут быть превращены в исходные в-ва. Получены следующие акролеинацетали (приведены алкил, т. кип. и n_D^{20}): дибутил, 86°/10 *мм*, 91°/14 *мм*, 93°/17 *мм*, 1,4204; ди-*н*-пропил, 54°/12 *мм*, 1,4120; диизопропил, 39°/12 *мм*, 1,4053; дибензил, 120°/$5\cdot10^{-4}$ *мм*, 1,5467; следующие производные пропилена: 1,3-диметокси-, 63,8°/98*мм*, 69°/125 *мм*, 1,4200; 1,3-дибутокси-, 110,5°/16 *мм*, 1,4348; 1,3-диэтокси-, 52°/12 *мм*, 88°/76 *мм*, 1,4240; 1,3-ди-*н*-пропокси-, 73°/12 *мм*, 1,4287; 1,3-диизопропокси-, 63°/12 *мм*, 1,4225; 1,3-диэтокси-2-метил-, 54°/14 *мм*, 1,4259; 1,3-дибензилокси-, 90°/$5\cdot10^{-4}$ *мм*, 1,5557; производные 1-пропилена: 1-этокси-3-бутокси-, 74°/10 *мм*, 1,4296; 1-бутокси-3-этокси-, 80,2—80,6°/10 *мм*, 1,4286. Описано получение исходных в-в. В. У.

26685 П. **Способ получения производных глиоксальгидратов.** Штейнбринк, Бройх (Verfahren zur Herstellung von Verbindungen aus Glyoxalhydraten. Steinbrink Hans, Broich Franz) [Chemische Werke Hüls G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 885540, 6.08.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 10, 2299—2300 (нем.)]

Водные р-ры глиоксаля обрабатывают при обычной или слегка повышенной т-ре алифатич. альдегидами в присутствии к-т или кислых солей (H_2SO_4, HCl, H_3PO_4, $NaHSO_4$) с добавкой инертных органич. разбавителей (углеводороды и их хлорпроизводные). Получают глиоксальгидрат-*бис*-ацетали — бесцветные маслянистые жидкости. В качестве альдегидов применяют CH_3CHO, C_2H_5CHO, *н*- и *изо*-C_3H_7CHO. Более высокомолекулярные альдегиды с разветвленной цепью дают низкие выходы, причем выход падает с повышением мол. веса альдегидов. К суспензии 400 ч. 35%-ного водн. глиоксаля и 200 ч. конц. H_2SO_4 в 100 ч. C_6H_6 прибавляют при 20° и перемешивании 240 ч. CH_3CHO, перемешивают 20 час., отделяют маслянистый слой, промывают его NaOH и фракционируют. Получают 250 ч. глиоксальгидрат-*бис*-ацетальдегидацеталя, т. кип. 74°/18 *мм*, n_D^{20} 1,4260, и 60 ч. паральдегида. Получены ацетали *изо*-C_3H_7CHO (т. кип. 103—110/15 *мм*; n_D^{20} 1,4371), *н*-C_3H_7CHO (т. кип. 115—120°/15 *мм*; n_D^{20} 1,4378) и 2-этилбутаналя-1 (т. кип. 115°/2 *мм*; n_D^{20} 1,4500). Продукты могут служить р-рителями, пластификаторами и исходными в-вами для синтезов. Я. К.

26686 П. **Способ окисления олефинов в ненасыщенные альдегиды или кетоны** (Werkwijze voor de oxydatie van alkenen tot onverzadigde aldehyden of ketonen) [N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Голл. пат. 73021, 15.08.54 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 3, 1780 (англ.)]

Олефины, напр. C_3H_6, окисляют в газовой фазе воздухом или O_2 в ненасыщ. альдегиды или кетоны, напр. в акролеин. Процесс проводят в присутствии Cu_2O в качестве катализатора (К). Последний периодич. активируют, для чего прерывают или значительно уменьшают подачу олефина на К и, не меняя т-ры и давления, пропускают через К газовую смесь, содержащую <35% O_2. Активирование повторяют через 10—100 час. в течение 10—30 мин. Во избежание взрыва содержание O_2 в рабочей смеси и в смеси, употребляемой для активирования, поддерживают ниже критического. Смесь 30% C_3H_6, 37,5% воздуха и 32,5% водяного пара пропускают через Cu_2O на пористых Si-C-частицах при 375° и 3,1 *ат* и конденсируют образующийся акролеин. Через 28 час. расход O_2 падает с 79 до 51%; подачу C_3H_6 прекращают и через К, нагретый до 387°, 10 мин. пропускают воздух. После активирования К потребление O_2 возрастает до 93%. Б. М.

26687 П. **Обесцвечивание альдегидов** (Decolorizing aldehydes) [Ruhrchemie A.-G.]. Австрал. пат. 153142, 24.09.53

Окраску альдегидов, получаемых оксосинтезом из олефинов, CO и H_2, улучшают обработкой альдегидов при т-ре ниже их т-ры кипения твердыми органич. или минер. к-тами или их солями в отсутствие воды. М. М.

26688 П. **Способ получения безводного хлораля и побочных продуктов.** Леконт (Procédé d'obtention du chloral anhydré et produits secondaires obtenus. Lecompte P.). Франц. пат. 1038461, 29.09.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 9, 2073 (нем.)]

1 моль CH_3CHO в р-ре, содержащем 330 *г* $CaCl_2$ и 15 *мл* HCl ($d{=}1{,}19$) на 1000 *мл* H_2O, хлорируют в 3 стадии 5 час. при 15°; ~5 час. при 39° и 10 час. при 89°. Таким путем достигают того, что Cl_2 расходуется только для хлорирования и воздействует только на радикал, находящийся в α-положении к альдегидной группе. Б. Д.

26689 П. **Способ окисления.** Морган, Робертсон (Oxidation process. Morgan Chester S., Jr, Robertson Nat C.) [Celanese Corp. of America]. Пат. США 2704294, 15.03.55

Окисление алифатич. углеводородов газом, содержащим O_2, в кислородные органич. соединения проводят в стойком к окислению р-рителе при повышенных т-ре и давлении в присутствии катализатора окисления и ингибитора, предотвращающего окисление сложных эфиров и кетонов, образующихся в качестве промежуточных продуктов. Ингибитором является соль сильного основания (напр., щел. или щел.-зем. металла или четвертичного аммониевого основания) и слабой к-ты, его применяют в кол-ве 2—20% от веса р-рителя. Б. М.

26690 П. **Производство алифатических дикетонов.** Хокинс (Production of aliphatic di-ketones. Hawkins Edwin G. E.) [The Distillers Co., Ltd]. Канад. пат. 504280, 13.07.54

Алифатич. дикетоны получают из алкилированных насыщ. алициклич. углеводородов, напр., метилциклопентана или метилциклогексана. Способ состоит в окислении углеводородов O_2 до соответствующей гидроперекиси, гидропероксидная группа которой находится при третичном атоме C, входящем в цикл и связанном с боковой цепью, и обработке р-ра гидроперекиси в исходном углеводороде водн. р-ром Fe^{2+}-соли. Образующийся дикетон содержит в 2 раза больше атомов C, чем исходный углеводород. Н. П.

26691 П. **Способ получения триоксосоединений.** Фойгт, Штек, Штейн (Verfahren zur Herstel-

lung von Trioxoverbindungen. Voigt Hans, Stoeck Georg, Stein Helmut) [C. F. Boehringer und Soehne G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 906222, 11.03.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 10, 2303—2304 (нем.)]

Соединения общей ф-лы RCOC(R′)(COR″)(COR‴), где R, R″ и R‴ — замещ. алкильные, аралкильные, арильные или гетероциклич. остатки (R″ — также алкоксигруппа), а R′—H, замещ. алкил или замещ. аралкил, получают р-цией 1,3-диоксосоединения ф-лы RCOCH(R′)COR″ в инертном р-рителе (углеводороде или эфире) с Mg-алкоголятом с последующей обработкой полученного соединения ф-лы RCOC(R′)-(COR″) MgOA(A — алкил) галоидангидридом R‴COX и разложением Mg-соединения к-той. К суспензии 684 *г* Mg-этилата в 7 *л* абс. C_6H_6 при перемешивании и т-ре ~20° прибавляют 780 *г* ацетоуксусного эфира, дополнительно перемешивают 30—50 мин., кипятят 30 мин., отгоняют через колонку образовавшийся спирт, к охлажд. остатку добавляют по каплям в течение 30 мин. 576 *г* C_3H_7COCl в 600 *мл* C_6H_6, кипятят 30—40 мин., перемешивают 1 час при т-ре 20°, добавляют 1 *л* воды и 500 *г* льда, подкисляют 2 н. H_2SO_4, перемешивают 30 мин., промывают бензольный слой до нейтр. р-ции, высушивают, отгоняют C_6H_6 через колонку (длина 40 *см*) и получают с выходом 70—78% ацетилбутирилуксусный эфир, т. кип. 110—114°/16 *мм*. Отмечено получение диацетилбензоилметана, т. пл. 34—35°, и дибензоилацетилметана, т. пл. 80—85°. Соединения являются полупродуктами для синтеза лекарственных в-в. Я. К.

26692 П. Способ выделения кетена. Попп, Островский, (Verfahren zur Gewinngung von Keten. Popp Bernhard, Ostrowski Walter) [Farbwerke Hoechst vormals Meister Lucins und Brüning]. Пат. ФРГ 876404, 11.05.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 3, 648—649 (нем.)]

Кетен выделяют из содержащих его газов, находящихся под пониженным давлением, охлаждением с помощью вакуум-насоса до т-ры от 0° до —30°, с применением смазочного масла, достаточно вязкого при этой т-ре (парафинового масла); при этом смазочное масло непрерывно обновляют. В. У.

26693 П. Способ получения кислородсодержащих органических соединений. Реппе, Фридерих (Verfahren zur Herstellung sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen. Reppe Walter, Friederich Herbert) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ГФР 902945, 25.01.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 11, 2533 (нем.)]

Кислородсодержащие органич. в-ва получают р-цией спиртов или эфиров с CO, также в присутствии H_2, при ~70—100° и давл. ⩾50 *am* в присутствии комплексных соединений из галоидных солей Co и органич. NH_4- или PH_4-соединений, напр. триэтилбутиламмоний-кобальтохлорида $[(C_2H_5)_3(C_4H_9)N]_2 \cdot CoCl_4$, бутилпиридинийкобальтобромида $[(C_5H_5N)C_4H_9]_2 \cdot CoBr_4$, триэтиламмонийкобальтобромида $[(C_2H_5)_3NH]_2 \cdot CoBr_4$ или трифенилбутилфосфонийкобальтобромида $[(C_6H_5)_3(C_4H_9)P]_2 \cdot CoBr_4$·1500. ч. CH_3OH обрабатывают 48 час. при 120° и 200 *am* в присутствии 30 ч. $[(C_5H_5N)C_4H_9]_2 \cdot CoBr_4$ смесью равных объемов Co и H_2; отгоняют 65 ч. CH_3COOCH_3 и 660 ч. $CH_3CH(OCH_3)_2$; из остатка путем перекристаллизации из CH_3OH выделяют 27 ч. чисто-синего катализатора. *н*-Валериановую к-ту и ее бутиловый эфир или соответствующий лактон получают из C_4H_9OH, из CH_3OCH_3 получают $(CH_3CO)_2O$. Я. К.

26694 П. Способ производства свинцовых солей жирных кислот. Кебрич (Lead compounds of fatty acids and methods for their manufacture. Kebrich Leonard M.) [National Lead Co.]. Канад. пат. 503172, 25.05.54

Указанные в-ва получают смешением PbO и насыщ. жирной к-ты, содержащей ⩾6 атомов C, взятых в таком соотношении, чтобы на каждые 2 моля к-ты приходилось 1—3 моля PbO, с 3—16 ч. воды (считая на PbO) и 2—15 вес. % (от кол-ва воды) алифатич. спирта или простого эфира, содержащих 2—8 атомов C (напр., монобутилового эфира диэтиленгликоля). Перемешивание ведут до окончания р-ции. Патентуются в-ва общей ф-лы $2\ PbO \cdot Pb(C_nH_{2n+1}COO)_2$, где $n = 6$—30, в частности, производное лауриновой к-ты (n=11). Н. П.

26695 П. Дегидратация малеиновой кислоты в малеиновый ангидрид (Dehydration of maleic acid to maleic anhydride) [Monsanto Chemical Co.]. Англ. пат. 695958, 19.08.53 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 4, 397 (англ.)]

Непрерывный процесс, в котором водн. р-р малеиновой к-ты (I), содержащий ⩾45, предпочтительно 60—80 вес. % безводн. I. вводят при т-ре ⩽105° в кипящий под пониженным давлением при 125—185° (предпочтительно 135—160°) малеиновый ангидрид (II), содержащий ⩽15, предпочтительно ⩽10 вес. % воды (свободной или связанной в виде I или фумаровой к-ты). Кол-во воды поддерживают ⩽15% дистилляцией, причем II отбирают в кол-вах, необходимых для поддержания объема смеси на желательном уровне. В паровой фазе общий вес I и II должен превышать вес воды не менее, чем в 2 раза (лучше в 6 раз). Приведены примеры, в которых выход II составляет 83,4—89,5%. Я. К.

26696 П. Функциональные производные карбоновых кислот (Functional derivatives of carboxylic acids) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik]. Англ. пат. 705791, 17.03.54 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 8, 231 (англ.)]

Указанные производные получают р-цией моноолефина, CO и основного азотистого соединения, содержащего ⩾1 свободного атома H, и (или) спирта при повышенных т-ре и давлении и в присутствии катализатора —комплексной соли тяжелого металла и Co-карбонилгидрида. 99%-ный CH_3OH и безводн. жидкий NH_3 нагревают с C_2H_4 и CO в течение 71 часа при 180° и 180—200 *am* в присутствии $[Co(NH_3)_6] \cdot [Co(CO)_4]_2$. Продуктами р-ции являются $C_2H_5COOC_2H_5$, ацетон и $C_2H_5CONH_2$, т. пл. 77—78°, т. кип. 84—85°/0,4 *мм*. Даны указания по получению следующих катализаторов: $\{Cd[N(CH_3)_3]_2\} \cdot [Co(CO)_4]_2$, $[Fe(NH_3)_6] \cdot [Co(CO)_4]_2$, $\cdot \{Fe[NH_2(CH_2)_6NH_2]_3\} \cdot [Co(CO)_4]_2$. Я. К.

26697 П. Прсизводство N-алкилакриламидов. Уайли (Poroduction of N-alkylacrylamides. Wiley Paul F.) [Allied Chemical and Dye Corp.]. Пат. США 2683741, 13.07.54

Метод произ-ва N-алкилакриламидов состоит в нагревании при 100—150° N-алкиламида N-алкил-β-аминопропионовой к-ты, каждая из N-алкильных групп которого содержит 1—2 атома C. Р-цию ведут при таком остаточном давлении, при котором образующийся алкиламин отгоняется, а исходное в-во и N-алкилакриламид остаются в виде жидкости. И. Ш.

26698 П. Способ получения диамидов алифатических дикарбоновых кислот. Оффе (Verfahren zur Herstellung von aliphatischen Dicarbonsäurediamiden. Offe Hans-Albert) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik]. Пат. ФРГ 900813, 4.01.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 18, 4037 (нем.)]

Диамиды алифатич. дикарбоновых к-т получают электролизом полиамидов в смеси с их солями в неводн. р-рителях или р-рителях, главной составной частью которых не является вода, напр. низших спиртах, ацетоне,

пиридине, ацетонитриле и т. п. или в их смесях. Смешивают 30 вес. ч. полуамида адипиновой к-ты и 70 об. ч. 1 н. р-ра $NaOCH_3$ в CH_3OH с 800 об. ч. CH_3OH, подвергают электролизу при 0,05 *а/см²* до тех пор, пока на нейтр-цию 1 *мл* жидкости, находящейся в электролизере, не будет расходоваться лишь 0,1 *мл* 0,1 н. NaOH, отгоняют CH_3OH, разлагают остаток водой и отфильтровывают диамид себациновой к-ты, который после переосаждения из водн. CH_3COOH имеет т. пл. 208—210°. Б. Д.

26699 П. Способ получения винилацетата с применением «текучего» катализатора. Кавамити (Reaction of acetylene gas in a «flowing» catalyst. Kawamichi Keitaro) [Nippon Carbide Industries Co.]. Япон. пат. 1863, 30.04.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 8, 4731 (англ.)]

Смесь C_2H_2 (12—15 *кг/час*) и CH_3COOH (13—16 *кг/час*) пропускают при 220° над молотым углем, активированным $ZnCl_2$, в башенном реакторе с перфорированными полками и получают винилацетат с выходом 95—97%. Ю. Г.

26700 П. Органические перекиси и способ их получения. Харман (Organic peroxide compounds and process of making same. Harman Denham) [Shell Development Co.]. Канад. пат. 505854, 14.09.54

Замещенные перекиси общей ф-лы ROOCH(R′) CH_2R'', где R—*трет*-алкил; R′—H или остаток углеводорода; R″ — *м*-направляющая группа [CO, CN, COOH или COOR‴ (R‴ — алкил)], получают р-цией третичных гидроперекисей с органич. в-вами, имеющими по крайней мере одну олефиновую связь, неконъюгированную с другой такой же связью, и содержащими *м*-ориентирующую группу у атома С, связанного олефиновой связью. Р-цию проводят в присутствии щел. катализатора. В частности, таким образом получают метиловый эфир 3-(*трет*-бутилперекись)-пропионовой к-ты и перекись *трет*-бутил-2-цианэтилового эфира. В. У.

26701 П. Способ выделения синильной кислоты и аммиака (Process for the recovery of hydrocyanic acid and ammonia) [Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler]. Англ. пат. 706659, 31.03.54 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 8, 217 (англ.)]

Газообразную смесь, содержащую HCN, NH_3, H_2O, CO_2 и (или) H_2S, напр. неочищ. газ при синтезе HCN из CO и NH_3, вводят в середину колонны, промывают противотоком при 60—95° водой и выделяют HCN, содержащую примесь CO_2 и (или) H_2S, в газообразном состоянии из верхней части колонны и водн. NH_3 из ее куба. Б. М.

26702 П. Получение синильной кислоты из газообразных алканов. Сакаки (Hydrogen cyanide from gaseous alkanes. Sakaki Kazuo). Япон. пат. 4770, 24.09.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 19, 11739 (англ.)]

Пропуская 5 час. смесь 1 ч. природного газа (85% CH_4, 10% N, 2% O_2, 3% CO_2) с 0,9 ч. NH_3, 7 ч. воздуха и 6% N_2 над Co_3O_4-катализатором при 800°, достигают 60%-ной конверсии NH_3 в HCN. В качестве катализатора можно применять смесь Co_3O_4 с Al_2O_3 или BeO. Н. П.

26703 П. Способ получения синильной кислоты и соответствующая аппаратура (Process and apparatus for production of hydrogen cyanide) [Koppers Co., Inc]. Англ. пат. 716673, 13.10.54 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 4, 2713 (англ.)]

В способе выделения из топливных газов HCN, практически свободной от H_2S (см. англ. пат. 612122), образование твердого в-ва (за счет полимеризации) в абсорбере, ректификаторе и перегонной системе предотвращают пропусканием пара через эти зоны. В. У.

26704 П. Усовершенствование процесса кристаллизации мочевины. Шампанья (Perfectionnements aux procédés de cristallisation extractive par l'urée. Champagnat Alfred) [Société Générale des Huiles de Pétrole B. P.]. Франц. пат. 1037205, 15.09.53 [Chimie et industrie, 1953, **70**, № 6, 1097 (франц.)]

Для получения мочевины (I) в мелкокристаллич. виде к р-ру I прибавляют 0,2—5% биурета. При этом имеет место замедление кристаллизации, в результате чего уменьшается опасность засорения коммуникаций. Мелкие кристаллы I особенно легко реагируют с *н*-парафинами. Е. П.

26705 П. Фторсодержащие производные мочевины. Линдгрен, Кассади (Fluorine containing urea derivatives. Lindgren Vincent V., Cassady Jack T.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 508091, 14.12.54

1,3-ди-(трифторалкил)-мочевину общей ф-лы F_3C-$(CH_2)_n$ $NHC(O)NH(CH_2)_n$ CF_3, где n = 1—5, в частности, 1,3-ди-(2,2,2,-трифторэтил)-мочевину получают р-цией $COCl_2$ с трифторамином общей ф-лы $F_3C(CH_2)_n$-NH_2 в водн. р-ре в присутствии щелочи в кол-ве, достаточном для нейтр-ции выделяющегося при р-ции HCl. Молярное соотношение амин: $COCl_2$=2 : 1. Патентуется 1,3-*бис*-(2,2,2-трифторэтил)-мочевина. Л. Г.

26706 П. Получение производных фосгена. Бол (Production of compounds of phosgene. Bohl Lester E.) [Columbia-Southern Chemical Corp.]. Пат. США 2651658, 8.09.53

Усовершенствование способа получения эфиров карбаминовой к-ты р-цией эфиров галоидмуравьиной к-ты с амином состоит в том, что для удаления галоидоводородной к-ты продукт обрабатывают NH_3 или соединениями аммония, способными выделять NH_3, с последующим отделением образовавшегося NH_4-галогенида. К. М.

26707 П. Получение производных органических аминов. Хейвуд (Preparation of derivatives of organic amines. Heywood B. J.) [Parke, Davis and Co.]. Англ. пат. 712745, 28.07.54 [J. Appl. Chem., 1955, **5**, № 3, 427—428 (англ.)]

Дихлорацетильные производные общих ф-л R^4R^5-$NCOCHCl_2$ и $R^6(NHCOCHCl_2)_2$ получают р-цией цангидрина хлораля или образующих его в-в в присутствии в-в, связывающих к-ту, с аминами общих ф-л NHR^4R^5 или $R^6(NH_2)_2$ (R^4 и R^5 — одинаковые или различные алкилы, оксиалкилы, циклоалкилы или аралкилы или R^4 и R^5 вместе с N-атомом образуют гетероцикл, который может содержать и другие гетероатомы; R^6— алкил, R^4 может быть атомом H или представлять собой группу *n*-$R^2C_6H_4CH(OR)CHCH_2OR^1$, у которой R^2 — H или NO_2; R и R^1— H или вместе составляют группу CHR^3, в которой R^3 — H, арил или C_{1-4}-алкил). *н*-Бутиламин, осажденный мел, NaCN и хлоральгидрат в кипящей воде дают 1-дихлорацетиламино-*н*-бутан, выход 94%, т. кип. 75—77°/0,2 *мм*, т. пл. 38°. Получены также дихлорацетиламиноциклогексан, т. пл. 140°; 2-дихлорацетиламиноэтиловый спирт, т. пл. 82—84°; 1,6-*бис*-(дихлорацетиламино)-гексан, т. пл. 136°; 1-дихлорацетилморфолин, т. пл. 64°; 2-дихлорацетиламино-1-фенилпропан, т. пл. 92°. В. У.

26708 П. Способ получения оксиалкиламинов из окисей олефинов и аммиака. Грисбах, Шпис (Verfahren zur Gewinnung von Oxyalkylaminen aus Alkylenoxyden und Ammoniak. Griessbach Robert, Spies Leonhard). Пат. ГДР 7999, 15.09 54

Оксиалкиламины, напр. моно-, ди- и триэтаноламины, получают из окисей олефинов и NH_3 путем растворения окиси олефина в жидком NH_3 с последующей р-цией при повышенной т-ре в автоклаве. Напр., 6 *кг* окиси этилена и 10 *кг* жидкого NH_3 нагревают 1 час

при 50—60° и 30—35 *ати*. После удаления NH_3 перегоняют остаток, получая (в %) 30,9 моноэтаноламина, 37,4 диэтаноламина, 27,2 триэтаноламина. Ю. В.

26709 П. Способ получения изоцианатов. Вагане, Вевер (Procédé pour la préparation des isocyanates. Vaganay Jean, Wevert Simone) [État Français, Défense Nationale et des Forces Armées]. Франц. пат. 1071629, 02.09.54 [Chimie et industrie, 1955, **73**, № 6, 1201 (франц.)]

Моно- и полиизоцианаты получают действием $COCl_2$ (I) на амины. Последние сначала обрабатывают р-ром I на холоду, затем при нагревании, после чего через горячую жидкость барботируют **I**. Во время нагревания к р-ру не добавляют **I**. Общий расход **I** должен быть не выше двукратного от теоретич.; избыток **I** может быть использован в следующей операции для фосгенирования на холоду. О. С.

26710 П. Ксантогенатсульфонаты и способ получения меркаптоалкансульфонатов. Шрамм (Xanthogenato-sulfonates and process for the preparation of mercaptoalkanesulfonates. Schramm Charles H.) [Lever Brothers Co.]. Пат. США 2694723, 16.11.54

Для получения меркаптоалкансульфонатов к водн. р-ру галоидалкансульфоната, содержащего 1—5 атомов С, добавляют алкилксантат, имеющий 1—5 атомов С. При обработке образующегося при этом алкилксантогенаталкансульфоната NH_4OH или органич. азотсодержащим основанием выделяют меркаптоалкансульфонат. Патентуются в-ва общей ф-лы ($R'OCSSRSO_3M$ (R — алкилен с 1—5 атомами С, R'—алкил с 1—5 атомами С, М — атом щел. металла). Е. Р.

26711 П. Способ производства низших диалкилсульфоксидов. Веттерхольм, Фоссан (Liquid-vapor phase method for producing lower dialkyl sulfoxides. Wetterholm Gustav Allan, Fossan Kåre Ragnvald) [Nitroglycerin Aktiebolaget]. Пат. США 2702824, 22.02.55

Низшие диалкилсульфоксиды получают р-цией низших диалкилсульфидов в жидкой фазе с газом, содержащим O_2, в присутствии небольшого кол-ва катализатора — NO, NO_2, N_2O_3, N_2O_4 или азотная к-та (концния $HNO_3 \geqslant 99\%$). Р-цию проводят в жидкой фазе при т-ре ниже т-ры кипения жидкой реагирующей смеси, газ, содержащий O_2, подают в кол-ве меньшем, чем необходимо для обесцвечивания паров над жидкой фазой. Приведена схема аппарата. Н. П.

26712 П. Способ получения винилсульфонов. Кренцлейн, Шумахер, Хейна (Verfahren zur Herstellung von Vinylsulfonen. Kränzlein Georg, Schumacher Willy, Heyna Johannes) [Farbwerke Hoechst, vormals Meister Lucius und Brüning]. Пат. ФРГ 877607, 2.07.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 3, 647 (нем.)]

Винилсульфоны, являющиеся полупродуктами для получения полимеров, красителей и вспомогательных в-в текстильного произ-ва, готовят обработкой водн. суспензии β-галоидэтилалкил- или -арилсульфонов ф-лы $XCH_2CH_2SO_2R$ (X — галоид, R — арил или насыщ. алкил) разб. щелочами. Исходные β-галоидалкилы (или арилы) получают р-цией SO_2Cl_2 или HCl с β-оксиэтилсульфоном (под давлением). β-Хлорэтилсульфон, т. кип. 110—120° /1 *мм* дает с 2 н. NaOH при 0—5° винилэтилсульфон, т. кип. 84—85°/1 *мм*. Аналогично из β-хлорэтилфенилсульфона (т. пл. 56°) получают винилфенилсульфон, т. пл 72°, из β-хлорэтилнитрофенилсульфона (т. пл. 87—88°) — винилнитрофенилсульфон, т. пл. 108—109°; из α, β-дибромэтилфенилсульфона (т. пл. 76—77°) — ω-бромвинилфенилсульфон, т. кип. 136—137/2 *мм*, т. пл. 46°; из β-хлорэтил-4-аминофенилсульфона получают винил-4-аминофенилсульфон, т. пл. 75°. Б. М.

26713 П. Синтез меркаптанов. Белл (Synthesis of mercaptans. Bell Richmond T.) [The Pure Oil Co.]. Пат. США 2685605, 3.08.54

Усовершенствование способа получения CH_3SH р-цией CH_3OH с H_2S в присутствии катализатора дегидратации состоит в том, что в реакционную зону одновременно с реагентами подают воду в кол-ве $\leqslant 5$ мол. % от общего веса реагентов. Л. Г.

26714 П. Способ получения монотиоглицерина. Шултхейс, Майер (Verfahren zur Herstellung von Monothioglycerin. Schultheis Werner, Maier Susanne) [P. und H. Appel G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 910296, 29.04.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 9, 2072 (нем.)]

Монотиоглицерин получают конденсацией глицида с H_2S в присутствии каталитич. кол-в гидросульфидов щел. или щел. зем. металлов в водн. (предпочтительно водно-спиртовом р-ре), в частности непрерывным методом в циркуляционной аппаратуре. Выход $HOCH_2CH(OH)CH_2SH$ 95%, т. кип. 118°/4—5 *мм*. В-во служит полупродуктом в произ-ве пластификаторов для кератина и для синтеза фармацевтич. препаратов. Я. К.

26715 П. Способ получения солей алифатических сульфокислот, в частности солей щелочных металлов. Бруш (Verfahren zur Herstellung vo Salzen, insbesondere Alkalisalzen, aliphatischer Sulfonsäuren. Brusz Boris) [Zschimmer und Schwarz vormals Chemnitz]. Пат. ФРГ 904409, 18.02.54 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 13, 7463—7464 (англ.)]

Алифатические сульфохлориды омыляют путем суспендирования или эмульгирования их в водн., спиртовой или другой электропроводной среде, содержащей соединение, образующее неорганич. катион, и обработкой полученной суспензии или эмульсии постоянным током в катодной части электролитич. ячейки, разделенной диафрагмой. При употреблении NaCl в качестве дающего катион в-ва, как побочные продукты получают H_2 и Cl_2 согласно ур-нию: $RSO_2Cl + NaCl + H_2O \rightarrow RSO_3Na + H_2 + Cl_2$. Катодную часть электролитич. ячейки, отделенную перегородкой из неглазурованного фарфора, наполняют водн. эмульсией, содержащей 5% NaCl, 10% алкансульфохлорида и Na-соль-алкансульфокислоты (эмульгатор); анодную часть наполняют 10%-ным р-ром NaCl. В качестве анода применяют графит, в качестве катода — Ni, плотность тока 0,2 *а/дм²*. 10 молей алкансульфохлорида постепенно вводят в катодную часть во время электролиза, а 10 молей NaCl — в анодную часть; выход сульфоната почти количественный. В. У.

26716 П. Способ получения хлорированных в β-положении этансульфохлоридов или β-сульфофторидов. Шерер, Петри (Verfahren zur Herstellung von in β-Stellung chlorierten Äthansulfochloriden oder β-sulfofluoriden. Scherer Otto, Petri Hermann) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius und Brüning]. Пат. ФРГ 907775, 29.03.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 10, 2298 (нем.)]

Этансульфохлорид или этансульфофторид хлорируют при актиничном освещении. Этансульфофторид (т. кип. 137°/760 *мм*) дает с Cl_2 при 25° и освещении 80 *вт* Hg-лампой β-хлорэтансульфофторид, выход 80—90% (т. кип. 66°/14 *мм*), кроме того β,βдихлор- (т.кип. 68°/14 *мм*) и трихлорэтансульфофторид (т.кип 77,5°/14 *мм*). Получены также β-монохлор- (т.кип. 96°/17 *мм*) и β,β-дихлорэтансульфохлорид (т. кип. 104°/17 *мм*). В-ва являются полупродуктами для красителей, синтетич. смол и фармацевтич. препаратов. Я. К.

26717 П. Способ получения хлорсульфоновых эфиров хлорированных спиртов. Вьяр (Method of preparing chlorosulfuric esters of chlorinated alcohols.

Viard Marcel Jean) [Soc. An. des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de Saint-Gobain, Chauny et Cirey]. Пат. США 2684977, 27.07.54

Указанные эфиры получают, пропуская Cl_2 при 15° при перемешивании в ~108 ч. полигликольсульфита до поглощения 71—75 ч. Cl_2. Продукт перегоняют при ~18 *мм* рт. ст. Б. М.

26718 П. L-Глутаминовая кислота. Акабори, Нарита, (L-Glutamic acid. Akabori Shiro, Narita Kozo) [Ajinomoto Co.]. Япон. пат. 1582, 15.04.53 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 21, 12796 (англ.)]

Сухой HCl-газ пропускают в 42 *г* растертой в порошок L-глутаминовой к-ты в 300 *мл* CH_3OH, продукт сушат в вакууме, затем оставляют в смеси CH_3OH с эфиром, получают 53 *г* $HOOCCH(NH_2)CH_2CH_2COOCH_3 \cdot HCl$ (I). 36 *г* I в CH_3OH нейтрализуют пиридином, продукт отфильтровывают, промывают CH_3OH, затем спиртом и эфиром, получают 26 *г* основания I, в виде пластинок. 14 *г* основания I в 40 *мл* спирта нагревают 15 мин. с 5 *г* N_2H_4, получают L-$HOOCCH(NH_2)CH_2CH_2CONHNH_2$ (II), т. пл. 163—164° (из 50%-ного сп.), $[\alpha]_D^{29}$ 11,4°. 10 *г* II в 300 *мл* 50%-ного спирта кипятят 3 часа с 40 *г* скелетного Ni, охлаждают, отфильтровывают Ni, промывают его 3 раза по 30 *мл* горячей воды, фильтрат и промывные воды обрабатывают 1 *г* диметилглиоксима, отфильтровывают Ni-комплекс диметилглиоксима, обрабатывают фильтрат активированным углем и прибавлением спирта осаждают L-глутаминовую к-ту. Выход 3,1 *г*, т. пл. 187° (разл.), $[\alpha]_D^{29}$ 7°. В. У.

26719 П. Способ получения замещенных амидов. Янг ((Verfahren zur Herstellung von substituierten Amiden. Young Richard William) [American Cyanamid Co.]. Пат. ФРГ 906223, 11.03.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 10, 2302 (нем.)]

Замещенный амид общей ф-лы $RCON(R^1)(R^2)$ (R и R^2 — органич. остаток; R^1 — H или органич. остаток) получают р-цией амина ф-лы $HN(R^1)R^2$, со смешанным ангидридом карбоновой к-ты и диэфира фосфористой к-ты общей ф-лы $RCOOP(OR^3)OR^4$ (R^3 и R^4 — нефункциональные этерифицированные остатки) в инертном органич. р-рителе, в частности, при 40—115°. Суспензию 6,5 *г* Ag-соли карбобензоксиглицина в 200 *мл* CCl_4 обрабатывают 3,5 *г* диэтилхлорфосфита в течение 45 мин. при 20°, отфильтровывают AgCl, прибавляют к фильтрату 1,86 *г* анилина, кипятят 1 час. и упариванием р-ра выделяют 1,25 *г* карбобензоксиглицинанилида, выход 22%, т. пл. 148—149°. Получены: этиловый эфир карбобензоксиглицин-*dl*-фенилаланина, т. пл. 91—92° (из уксусного эфира + петр. эфир); этиловый эфир карбобензокси-*dl*-аланил-DL-фенилаланина, т. пл. 120—121°; этиловый эфир фталилглицил-*dl*-аланил-*dl*-фенилаланина, т. пл. 186—190°; гидразид 1-карбобензоксифенилаланина, т. пл. 167,5—168,5°; дикарбобензокси-1-лизилгидразид, т. пл. 160—161°; этиловый эфир дикарбобензокси-1-лизилглицина, т. пл. 89—90°; бутиранилид, т. пл. 90—92°; бензоилфенилгидразин, т. пл. 166—167°; ацетанилид, т. пл. 113—114°; дианилид адипиновой к-ты, т. пл. 245—246°; моноанилид адипиновой к-ты, т. пл. 153—155°; этиловый эфир карбобензоксиглицилглицилглицина, т. пл. 165—167°. В. У.

26720 П. Конденсация окиси этилена с аминозамещенными амидами. Келли, Леви (Condensation of ethylene oxide with amino substituted amides. Kelley Maurice J., Levy Jacob) [Nopco Chemical Co.]. Пат. США 2681354, 15.06.54

Способ конденсации окиси этилена с аминоамидами (I), в которых атом H аминогруппы способен к замещению, состоит в р-ции окиси этилена с I (молярное соотношение реагентов по крайней мере 1 : 1) при т-ре, при которой I находится в жидком состоянии, в присутствии катализатора (BF_3, BF_3-эфират или BF_3-гидрат). Л. Г.

26721 П. Очистка аминоалкансульфокислот с помощью ионообмена. Секстон (Purification of amino alkane sulfonic acids by ion exchange. Sexton Arthur R.) [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2693488, 2.11.54

Способ получения чистого N-алкилзамещенного таурина из водн. р-ра, содержащего соли щел. металлов с N-алкилтаурином и аналогичные соли 2-оксиэтансульфокислоты, отличается тем, что водн. р-р этих солей обрабатывают сначала водонерастворимым катионитом, заряженным ионами H^+, затем водонерастворимым анионитом, заряженным ионами OH^-, и выделяют очищ. N-алкилтаурин из р-ра. Л. П.

26722 П. Метилхлорсиланы (Methylchlorosilanes) [Dow Corning Corp.]. Австрал. пат. 154536, 7.01.53

Метилхлорсиланы получают нагреванием хлорсиланов общей ф-лы $RSiCl_3$ или $R(CH_3)SiCl_2$, где R—алкил, содержащий ≥2 атомов C, при 350—800°. К. М.

26723 П. Способ получения органозамещенных силанов (Process for the manufacture of organosubstituted silanes) [Dow Corning Ltd]. Англ. пат. 712081, 14.07.54 [J. Appl. Chem., 1955, 5, № 2, i239 (англ.)]

Органозамещенные силаны ф-лы R_nSiF_{4-n} получают р-цией силанов ф-лы $R_nSi(OR')_{4-n}$, где $n=1,3$, R—одновалентный углеводородный радикал, не содержащий алифатич. кратных связей, или галоидированный ароматич. радикал, R' — алкил, с водн. р-ром HF (конц-ия 1—60%). *н*-$(C_3H_7)_2Si(OC_2H_5)_2$ перемешивают 3 часа при 0° с 48%-ной HF, после чего смесь при стоянии расслаивается на 2 слоя, из которых верхний (органич.) слой фракционируют. Выход *н*-$(C_3H_7)_2SiF_2$ с т. кип. 111°/733 *мм* составляет 95,5%. Аналогично получены (в скобках указаны т. кип. в °/*мм* и выход в %) *н*-$(C_3H_7)_3SiF$ (170°/733 *мм*, 91,3), *н*-$(C_4H_9)_3SiF$ (222°/730 *мм*; 89,2); $(CH_3)_3SiF$ (18°/730 *мм*; 70,3), $C_{16}H_{33}SiF_3$ (171°/45 *мм*; 56), $(C_6H_5)_2SiF_2$ (157°/50 *мм*, 71,5), $(C_2H_5)_2SiF_2$ (38), $(C_2H_5)_3SiF$ (38). а также хлорфенилметилдифторсилан. А. Ж.

26724 П. Метод выделения диорганодигалоидсиланов из смесей с органотригалоидосиланами (Methods of separating diorganodihalogenosilanes from mixtures of the latter and organotrihalogenosilanes) [British Thomson-Houston Co., Ltd]. Англ. пат. 712059, 14.07.54 [J. Appl. Chem., 1955, 5, № 2, i239 (англ.)]

Диорганодигалоидсиланы [$(CH_3)_2SiCl_2$ или $(CH_3)C_6H_5SiCl_2$] выделяют из смесей с трифункциональными соединениями (CH_3SiCl_3 или $C_6H_5SiCl_3$) ректификацией смеси в присутствии ≥1 моля диацилоксидиорганосилана [напр., $(CH_3)_2Si(OCOCH_3)_2$]. К 100 ч. смеси CH_3SiCl_3 и $(CH_3)_2SiCl_2$, взятой в молярном соотношении 9 : 1 и имеющей уд. в. 1,257, добавляют 187 ч. диметилдиацетоксисилана и 3 ч. триацетата триэтаноламина (катализатор). Т-ра при этом поднимается до 39°. После 30 мин. кипячения из смеси отгоняют почти чистый диметилдихлорсилан с уд. в. 1,076. А. Ж.

26725 П. Ассиметричные алкокси- (три- и тетра)-силоксаны и способ их получения (Unsymmetrical alkoxy (tri- and tetra) siloxanes and processes for making same) [California Research Corp.]. Англ. пат. 709345, 19.05.54 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 44, 10155 (нем.)]

Патентуются три- и тетрасилоксаны, содержащие алкоксильную группу, алкил которой является разветвленным. Р-цией 2 молей три-(1,2-диметилбутокси)-силанола с 1 молем ди-(1,3-диметилбутокси)-дихлорсилана в присутствии 2 молей сухого пиридина при 10—15° получают окта- (1,3-диметилбутокси)-трисилок-

сан, т. кип. 210°/0,1 *мм*. Аналогично получают окта-(2-этилгексокси)-трисилоксан, т. кип. 260—269°/0,05 *мм*. Тетрасилоксан ф-лы $R[OSi(OR)_2]_4OR$, где R — 1,3-диметилбутил, получают р-цией 1 моля $(RO)_3SiOSi(OR)_2OH$ с 1 молем $(RO)_3SiOSi(OR)_2Cl$ в присутствии пиридина, т. кип. 240—242°/0,05 *мм*. Продукты очень устойчивы к гидролизу и могут быть использованы как смазочные в-ва. Н. П.

26726 П. Способ производства органических соединений фосфора (Process for the manufacture of organic phosphorus-containing compounds) [Pest Control, Ltd.]. Англ. пат. 690386, 22.04.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 8, 4582 (англ.)]

170 *г* $(C_2H_5NH)_2POCl$ в 200 *мл* $CHCl_3$ обрабатывают 157 *г* $CH_3N(C_4H_9)_2$, затем 9 *мл* воды, выдерживают 0,5 часа при 70°, охлаждают до 30°, пропускают сухой NH_3, отфильтровывают NH_4Cl и фильтрат перегоняют. Выделяют $(C_2H_5NH)_2P(O)OP(O)(NHC_2H_5)_2$, т. кип. 160°/1—2 *мм*. Аналогично получен $[(изо\text{-}C_3H_7NH)_2P(O)]_2O$, т. пл. 151° (из ацетона). К 57 *г* $(CH_3)_2NP(O)(OC_2H_5)Cl$ в 150 *мл* $CHCl_3$ добавляют 71 *г* $CH_3(н\text{-}C_4H_9)_2N$ и 3 *г* воды, смесь перемешивают 2 часа при 50° и 3 часа при 70° и затем промывают водн. NaOH. Из органич. слоя с непостоянным выходом выделяют $[(CH_3)_2\cdot NP(O)(OC_2H_5)]_2O$, т. кип. 100—150°/1 *мм*. В указанных р-циях применяют преимущественно стехиометрич. кол-ва воды. Л. Г.

26727 П. Способ получения галоидных фосфониевых соединений (Phosphonium halides and process for the production thereof [Monsanto Chemical Co.] Англ. пат. 716678, 13.10.54 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 7, 4932 (англ.)]

Вещества общей ф-лы $RPX(NR'_2)_3$ **I** (R — алкил с 6—22 атомами C; R'—алкил с 1—4 атомами C, X—Cl или Br получают по р-ции $RX + P(NR'_2)_3 \rightarrow$ **I**; они являются растворимыми в воде воскообразными или расплывающимися кристаллич. в-вами. Смесь 76,2 *г* бромистого гексадецила и 40,8 *г* $P[N(CH_3)]_3$ медленно нагревают при осторожном размешивании до 140°, выдерживают 5 мин. при 140—145° при охлаждении и затем нагревают еще 2 часа при 140—145°. Смесь охлаждают, твердую коричневую мылообразную массу растворяют в 100 *мл* горячего диоксана, затем охлаждают и прибавлением эфира осаждают совершенно белый, кристаллич. бромистый гексадецил-*трис*-(диметиламино)-фосфоний, т. пл. 72—76° (из диоксана и эфира). Аналогично получают следующие бромистые алкил-*трис*-(диметиламино)-фосфонии (приведен алкил): тетрадецил, т. пл. 105—113°; гексил, 3,5,5-триметилгексил, додецил, децил, октил и гептил, а также хлористый гексадецил-*трис*-(диметиламино)-фосфоний. **I** можно применять в качестве поверхностноактивных в-в, добавок к смазкам и разбрызгиваемых или распыляемых гербицидов. Приведены данные, показывающие гербицидную активность **I**, определенную на прорастании семян огурцов и пшеницы в течение 4 дней при 25° в водн. р-ре, содержащем 100 ч. **I** на 1 млн. ч. воды. В. У.

26728 П. Сурьмяномеркаптоэфиры и стабилизация ими хлорированных органических соединений. Уэйнберг, Джонсон, Банкс (Antimony mercaptoesters and chlorinated organic compounds stabilized therewith. Weinberg Elliott L., Johnson Ernest W., Banks Clarence Kenneth) [Metal and Thermit Corp.] Пат. США 2680726, 8.06.54

Для стабилизации хлорированных органич. в-в, которые при действии нагревания и света отщепляют HCl, в них диспергируют эфиры сурьмянотримеркаптокарбоновых к-т, общей ф-лы $Sb(SRCOOR')_3$, где R — алкилен, арилен или аралкилен, R'—алкил, арил или аралкил. В. У.

26729 П. Непосредственное алкилирование олова. Уэйнберг (Direct alkylation of tin. Weinberg Elliott L.) [Metal and Thermit Corp.]. Пат. США 2679505, 25.05.54

$(CH_3)_2SnCl_2$ получают, пропуская CH_3Cl через слой частиц (размер>20 меш) пористого Sn-Cu-сплава, содержащего≥40% Sn, при 300° и конденсируя выделяющийся газ. Б. М.

26730 П. Повышение устойчивости этилен-*бис*-дитиокарбамата цинка. Лугинбул (Process for improving the stability of zinc ethylenebisdithiocarbamate. Luginbuhl Christian B.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2690447, 28.09.54.

Для повышения устойчивости Zn-этилен-*бис*-дитиокарбамата его погружают в виде крупинок в подкисленную воду (pH 1,5-6) по крайней мере на 30 мин. Е. Р.

26731 П. Производство циклоалкадиенов. Линн (Production of cycloalkadiene hydrocarbons. Linn Carl B.) [Universal Oil Products Co.]. Пат. США 2678338, 11.05.54

Циклогексадиен получают при взаимодействии циклогексенола и циклогексенона при 100—200° в присутствии водн. р-ра кислого катализатора (H_2SO_4, $MgCl_2$). Л. Г.

26732 П. Способ проведения реакции между углеводородами. Кеннеди, Шнейдер (Method of conducting hydrocarbon reactions. Kennedy Robert M., Schneider Abraham) [Sun Oil Co.]. Пат. США 2683756, 13.07.54

Инициирование р-ции между замещ. циклопентаном с 1—3 алкильными заместителями и одним третичным атомом C у одного из атомов C, входящих в цикл, и циклоолефином, содержащим ≤3 алкильных заместителей, достигается контактированием указанных в-в в гомог. жидкой фазе с BF_3 и фторциклопентаном или фторциклогексаном. Б. М.

26733 П. Способ получения новых эфиров циклоалкилиденуксусной кислоты (Process for the manufacture of new esters of cycloalkylidene acetic acids) [Ciba Ltd.]. Инд. пат. 47740, 18.12.53

Арилциклоалкилиденуксусные к-ты или их производные превращают в соответствующие N-дизамещенные аминоалкиловые сложные эфиры либо известным путем, либо аминоалкиловый сложный эфир, содержащий удаляемый остаток, обрабатывают для отщепления остатка и образования циклоалкилиденовых сложных эфиров. Б. Ц.

26734 П. Способ получения азометиновых соединений (Azométhines et leur procédé de production) [Farbenfabriken Bayer.]. Франц. пат. 1069476, 8.07.54 [Chimie et industrie, 1954, **72**, № 6, 1218 (франц.)

Циклические карбонильные соединения, имеющие оксигруппу в орто-положении, конденсируют с первичными алифатич. моноаминами, NH_2-группа которых присоединена к атому C, расположенному приблизительно в середине цепи из 9—18 атомов C. О. С.

26735 П. Диспропорционирование ксилола. МакКоли, Лин (Xylene disproportionation. McCaulay David A., Lien Arthur P.) [Standard Oil Co]. Пат. США 2683761, 13.07.54

Способ диспропорционирования ксилола (I) состоит в обработке I в практически безводн. среде при т-ре >85° TiF_4 и жидким HF, взятым в кол-ве, достаточном для образования фазы, богатой HF, в течение времени, необходимого для образования мезитилена. Смесь HF и TiF_4 отдувают от продуктов р-ции бутаном и возвращают в цикл, из смеси углеводородов фракционированием выделяют мезитилен, I и толуол. Приведена технологич. схема. Н. П.

26736 П. Восстановление ароматических спиртов. Уэндер, Орчин (Reduction of aromatic carbinols. Wender Irving, Orchin Milton) [United States of America as represented by the Secretary of the Interior]. Пат. США 2682562, 29.06.54

Восстановление НО-групп ароматич. спиртов водородом по р-ции: $(RR'R'')COH + H_2 \rightarrow (RR'R'')CH + H_2O$ (R — ароматич. радикал; R' и R'' — Н, арил, алкил, аралкил, алициклич. или гетероциклич. радикал) производят в присутствии карбонилов Со или Fe при 70—250° под давл. $\geqslant$40 *ат*. В зоне р-ции должна быть СО в конц-ии, достаточной для защиты карбонильного катализатора от разложения. Н. П.

26737 П. Экстракционный процесс отделения ароматических углеводородов от насыщенных (Extraction process for separating aromatic and saturated hydrocarbons) [Pittsburgh Consolidation Coal Co.]. Австрал. пат. 159408, 4.11.54

Ароматические и насыщ. углеводороды, содержащиеся в смоляных к-тах, свободных от масел, кипящих ниже 350°, разделяют пропусканием через вертикальную противоточную экстракционную зону, в нижнюю часть которой вводят р-ритель (сольвент-нафта), кипящий при 60—130°, с уд. в. $<$0,8, а в верхнюю часть 75—96%-ный водн. CH_3OH. Вводимые р-рители подвергаются в экстракционной зоне тесному взаимодействию, а затем выводятся из нее. В. У.

26738 П. Способ получения арилоксиметилгалогенидов. Барбер (Process for preparing aryloxymethyl halides. Barber Harry James) [May and Baker Ltd]. Пат. США 2668860 9.02.54

Арилоксиметилгалогениды получают р-цией арилоксиметансульфокислот или их солей с PCl_5, PBr_5, $POCl_3$, $POBr_3$, SO_2Cl_2 или $SOBr_2$. Я. Ш.

26739 П. Способ стабилизации ароматических соединений, галоидированных в ядро. Раккер (Process for stabilization of nuclear halogenated aromatic hydrocarbons. Rucker John T.) [Hooker Electrochemical Co.]. Пат. США 2694738, 16.11.54

Хлорированные в ядро ароматич. соединения, используемые в качестве диэлектриков (полихлорбензолы, полихлордифенилы, хлорированный дифениловый эфир или дифенилметан, алкилхлорбензолы, содержащие $\leqslant$ 7 атомов С в боковой цепи, или хлорнафталины), нагревают с 0,1—5 вес. % щелочи в присутствии 0,01—5 вес.% алифатич. спирта, имеющего несколько замещаемых атомов Н, при т-ре выше 140°. М. М.

26740 П. Способ получения фенолов (Sposób otrzymywania fenoli) [Československé chemické závody, národni podnik]. Польск. пат. 35342, 30.06 53

Предложен способ выделения фенолов из продуктов переработки бурого угля, включающий: а) получение р-ра фенолятов (d^{20} 1,14—1,15), б) отгонку с паром легко летучих примесей, в) продувание горячего воздуха через р-р при 105° (75 $м^3$ на 1 $м^3$ р-ра) с отгонкой минимум 15% воды (плотность р-ра возрастает до d^{20} 1,22) и до 1,25% нейтр. масла, г) выделение фенолов действием CO_2. С. В.

26741 П. Отделение фенолов от тиофенолов селективным алкилированием. Никкелс (Separation of thiophenols from phenols by selective alkylation. Nickels Joseph E.) [Koppers Co., Inc.]. Пат. США 2686815, 17.08.54

Способ отделения по крайней мере 1 компонента из смеси, содержащей тиофенол и не менее одного совместно с ним кипящего фенола, состоит в алкилировании смеси в присутствии кислого катализатора олефинами, образующими третичную алкильную группу. Олефин берут в кол-ве, достаточном для образования моно-*трет*-алкилпроизводного тиофенола и поли-*трет*-замещ. фенола (последний должен содержать $\leqslant$3 алкильных заместителей). Из полученной смеси дистилляцией выделяют моно- и поли-*трет*-алкилфенолы, дезалкилированием выделенных в-в получают $\geqslant$1 очищ. исходного в-ва. Приведена схема процесса. Н. П.

26742 П. Способ очистки щелочных растворов крезолятов. Дикки, Уиверлинг (Processing waste caustic cresylate solutions. Dickey Richard E., Weaverling William A.) [Standard Oil Co.]. Пат. США 2686105, 10.08.54

Для очистки водн. щел. р-ров меркаптанов и крезолятов, содержащих органич. примеси, горячие топочные газы, содержащие CO_2 и O_2, пропускают в р-р, причем некоторое кол-во воды испаряется; добавляют в р-р воду до первоначального кол-ва и снова пропускают топочный газ. Эту операцию повторяют до тех пор, пока pH щел. р-ра вследствие образования углекислых солей не понизится до $\sim$11, после чего отделяют органич. жидкую фазу, содержащую, в основном, органич. примеси, от водн. р-ра. Приведена технологич. схема. О. С.

26743 П. Применение углекислого натрия при окислении кумола. (Sodium carbonate in cumene oxidation) [Allied Chemical and Dye Corp.]. Англ. пат. 695717, 19.08.53

Кумол окисляют в жидкой фазе до гидроперекиси кумола O_2 в присутствии твердого Na_2CO_3 при 90—130°. Na_2CO_3 применяют в кол-ве 0,5—25 *г* на 100 *мл* кумола; его отделяют от продукта декантацией и промывкой и регенерируют промывкой ацетоном, а затем водой. Приведены примеры. В. У.

26744 П. Способ получения гидроперекиси трет-бутилизопропилбензола. Уиклац (Process for preparing tertiary-butylisopropylbenzene hydroperoxide. Wicklatz John E.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2680138, 1.06.54

трет-Бутилизопропилбензол (I), в смеси с $\sim$4,6 *г* К-соли гидроперекиси диизопропилбензола на 1 *л* I, вводят в зону окисления; туда же вводят при $\sim$125° O_2-содержащую среду и продукт р-ции выводят в зону для разделения. В последней к продуктам окисления прибавляют равный объем *н*-пентана, охлаждают смесь до —40° и отфильтровывают образовавшиеся кристаллы гидроперекиси **I**, промывают их *н*-пентаном, сушат и таким образом получают практически чистую гидроперекись I. Приведена схема процесса. В. У.

26745 П. Способ получения продуктов этерификации метилолфениловых эфиров (Verfahren zur Herstellung von neuen Verätherungsprodukten von Methylolphenoläthern) [General Electric Co. in Schenectady]. Австр. пат. 178092, 15.09.53

Метилолфениловые эфиры (I) общей ф-лы 2,4,6-$(HOH_2C)_3C_6H_2OR$ (R — алкил, циклоалкил, аралкил или их галоидпроизводное) или их содержащие смеси подвергают этерификации спиртами, в частности, алифатич. одноатомными спиртами [бутиловым спиртом (**II**)] или замещ. спиртами [этиленхлоргидрином (**III**), этаноламином (**IV**)]. При этерификации **I** действием **II** получают органич. р-рители, смешивающиеся с толуолом и другими углеводородами, при этерификации действием **III** или **IV** получают пластификаторы для поливинилхлоридов. 15 ч. **I** (R — аллил), 60 ч. **II** и 0,3 ч. конц. HCl кипятят 2 часа, отгоняют воду и избыток **II**, получают продукт этерификации (ПЭ), содержащий один остаток **II**. 15 ч. **I** (R—2-оксиэтил), 90 ч. **III**, 22 ч. толуола и 0,12 ч. конц. HCl кипятят 3 часа, фильтруют, отгоняют в вакууме **III** и получают ПЭ, содержащий три остатка этиленхлоргидрина. Аналогичные ПЭ получают: а) кипячением смеси 125 ч. **IV**, 50 ч. толуола и 30 ч. смеси аллилоксимоно-, ди- и три-(оксиметил)-бензола (АБ); б) 125 ч. **III**, 50 ч. толуола, 30 ч. АБ и 0,5 ч. конц. HCl; в) 1000 ч. смеси АБ, n_D^{25} 1,561, η^{25} 1588 *спуаз*, 11,9 ч. конц. HCl и 4 000 ч. **II**

(вязкость продукта η^{25} 329 *спуаз*, n_D^{25} 1,5318; г) 600 ч. смеси АБ, 6 ч. конц. HCl и 2200 ч. **II**. В. У.

26746 П. Трихлорацетаты хлорарилоксиалканолов (Trichloroacetates of the chloraryloxyalkanols) [Dow Chemical Co.]. Англ. пат. 710406, 9.06.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 8, 1825 (нем.)]

Патентуется получение сложных эфиров трихлоруксусной к-ты и хлорарилоксиалканолов, общей ф-лы $CCl_3COOC_nH_{2n}OR$, где n=2 или 3, R — хлорарил. 490,5 *г* Cl_3CCOOH (**I**) и 620 *г* 2-(2′,4′-дихлорфенокси)-этанола (**II**) в 300 *мл* $ClCH_2CH_2Cl$ нагревают 5 час. при 122°, отгоняя азеотроп $ClCH_2CH_2Cl$ с водой. Продукт, не содержащий $ClCH_2CH_2Cl$, экстрагируют CCl_4, нейтрализуют р-ром Na_2CO_3 и получают сложный эфир **I** и **II**, т. пл. 55,5—56,5° (из петр. эф.). Приведено получение сложных эфиров из **I** и следующих спиртов: 1-(2′,4′-дихлорфенокси)-2-пропанола (масло, n_D^{25} 1,5361), 2-(4′-хлор-*о*-толокси)-этанола (т. пл. 44°), 2-(2′,4′,5′-трихлорфенокси)-этанола, т. пл. 50—51° (из CH_3OH). Продукты являются промежуточными в-вами, регуляторами роста растений и средствами для стерилизации почвы. Б. Д.

26747 П. Получение 2,6-дигалоиддифениловых эфиров. Б о р р о у з, К л е й т о н (Preparation of 2,6-dihalogenodiphenyl ethers. B o r r o w s E d w a r d T., C l a y t o n J o h n C.) [Glaxo-Lab. Ltd]. Канад. пат. 506625, 19.10.54

2,6-Дигалоиддифениловые эфиры общей ф-лы (**I**), где R — группа $CH_2CHNHCONHCO$ или $CH_2CH(NHY)$-COOZ (Y — ацил, Z — алкил, содержащий ⩽4 атомов C), R′ — OH или алкоксил, X — Cl, Br или J, получают р-цией диаминодифенилового эфира ф-лы **I**, где X—NH_2, растворенного в ледяной CH_3COOH, с конц. H_2SO_4 и нитритом щел. металла или алкилнитритом, содержащим <6 атомов C. Образующееся *бис*-диазосоединение разлагают водой и соответствующим галогенидом, напр. иодидом щел. металла или Cu_2Cl_2, Cu_2Br_2 или Cu_2J_2. Патентуются соединения общей ф-лы **I**, где X—J, а R имеет одно из выше указанных значений, а также *l*-формы в-в ф-лы **I**, где X—Cl, Br или J, а R—$CH_2CH(NHY)COOZ$. Е. Р.

26748 П. Простые нитробензиловые эфиры (Nitrobenzyl ethers) [General Aniline and Film Corp.]. Англ. пат. 692952, 17.06.53 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 4, 393 (англ.)]

Эфиры ф-лы $O_2NC_6H_2XYCH_2R$, где R — эфирный остаток, образованный из спирта или из простых эфиров многоатомных спиртов со спиртами; X—H или CH_3; Y—H, Cl или CH_2R. Смесь 103 ч. *м*-$O_2NC_6H_4CH_2Cl$ и 756 ч. этиленгликоля быстро перегоняют до тех пор, пока погон не будет свободен от HCl. Остаток перегоняют при 12 *мм* рт. ст. и затем под высоким вакуумом; получают *м*-нитробензил-2-оксиэтиловый эфир, $C_9H_{11}O_4N$, т. кип. 150°/0,3 *мм*. Приведено получение 4-нитро-2,6-ди-2′-оксиэтоксиметилтолуола, выход 85% (не может быть перегнан), *м*-нитробензил-2′,2′′-метоксиэтоксиэтилового эфира, т. кип. 174—175°/1,5 *мм*, *м*-нитробензил-2,3-диоксипропилового эфира, т. кип. 170—172°/0,005 *мм*, *м*-нитробензил-2,2′′-оксиэтоксиэтилового эфира, т. кип. 152—154°/0,01 *мм*. Н. П.

26749 П. Дифенилкетоны (Diphenyl ketones) [Burroughs Wellcome and Co., Ltd]. Австрал. пат. 155749, 1.04.54

Кетоны общей ф-лы $(C_6H_5)_2C[CH(R')CH(R'')N(CH_3)(C_2H_5)]COC_2H_5$, где R′ и R′′—H или CH_3 и отличны друг от друга, получают гидролизом продуктов взаимодействия C_2H_5MgX (X — галоид) с соответствующими в-вами, имеющими CN-группу у атома C, связанного с двумя C_6H_5-группами. И. Ш.

26750 П. Способ получения 3,3-диарил-5-замещенных пентанонов-2 (Process for preparing 3,3-diaryl-5-substituted-2-pentanones and the compounds thus produced) [Merck and Co., Inc.]. Инд. пат. 50114, 9.11.53

Указанные в-ва получают цианэтилированием акрилонитрилом кетонов общей ф-лы $CH_3COC(C_6H_4Y)_2H$, где Y — H, галоид, низший алкил или низший алкоксил. М. М.

26751 П. Способ получения терефталевой и фталевой кислот. Ц и г л е р (Procédé d'obtention de l'acide téréphtalique et de l'acide phtalique. Z i e g l e r K.). Франц. пат. 1076071, 22.10.54 [Ind. chim., 1955, **42**, № 456, 216 (франц.)]

Димеризацией соответствующих олефинов в присутствии алкилатов алюминия получают 3-метилгептан, 2,5-диметилгексан или 2,3-диметилгексан. Смесь продуктов подвергают ароматизации в присутствии катализатора, а образующиеся *о*- и *п*-ксилолы окисляют до фталевой или терефталевой к-т. Л. Б.

26752 П. Выделение плавленого фталевого ангидрида. С м и т (Recovery of molten phthalic anhydride. S m i t h C a l v i n S., Jr), [California Research Corp.]. Пат. США 2702091, 15.02.55

Смесь продуктов, получаемых при синтезе фталевого ангидрида (**I**), подают в низ колонны, в которой сверху вниз движется насадка из неорганич. тел размером >5 меш. Т-ра тел в том же направлении меняется от т-ры ниже т-ры плавления **I** до 205° на выходе из колонны. Парогазовую смесь, охлажденную контактом с телами до точки росы **I**, отбирают из средней части колонны и подают в охлаждаемый водой поверхностный холодильник. Жидкий **I** выпускают из холодильника, а охлажденные несконденсировавшиеся газы подают в колонну над точкой отбора охлажденной парогазовой смеси и, после использования их для охлаждения спускающейся вниз насадки, отводят из верхней части колонны. Приведена схема аппарата. Н. П.

26753 П. Способ получения продуктов конденсации. Х а м а н, К н е й п, Т и л о (Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten. H a m a n n K a r l, K n e i p W e r n e r, T h i l o F r i t z) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 918777, 4.10.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 12, 2809 (нем.)]

Продукты конденсации (ПК), имеющие свободные карбоксильные или оксигруппы и содержащие остаток 2-атомного спирта и 3- или многоосновной карбоновой к-ты или остаток 3-или многоатомного спирта и 2-или многоосновной карбоновой к-ты, а также остаток 1-основной карбоновой к-ты и (или) 1-атомного спирта, р-цией с моноизоцианатами превращают в продукты дальнейшей конденсации (ПДК). Приведено получение ПДК действием фенилизоцианата на ПК фталевого ангидрида с триметилолпропаном, р-цией ПК фталевого ангидрида и пентаэритрита с додецилизоцианатом или действием фенилизоцианата на ПК жирных к-т льняного масла, глицерина и фталевой к-ты. ПДК пригодны в качестве вспомогательных текстильных в-в. В. У.

26754 П. Способ получения твердых диазониевых солей. С т э н л и, Б а г г е н с т о с с (Method for preparing solid diazonium salts. S t a n l e y L e s t e r N., B a g g e n s t o s s A l l o i s C.) [General Aniline and Film Corp.]. Пат. США 2707181, 26.04.55

Улучшение способа выделения солей арилдиазониев в форме солей с сильными к-тами или двойных солей с солями этих к-т из водн. реакционных смесей, получаемых при диазотировании соответствующих ароматич. аминов и осаждении соответствующих солей арилдиазониев, заключается в отделении основной части водн.

р-ра от осадка соли арилдиазония, получаемой в форме влажной пасты, смешении полученной пасты с летучим не смешивающимся с водой, инертным, не воспламеняющимся полигалоидированным алифатич. углеводородом, кипящим при 35—125°, и пропускании смеси противотоком с инертной, образующей гидрат, абсорбирующей воду, обезвоженной солью. Соль берут в кол-ве, не менее достаточного для связывания всей присутствующей в пасте воды и образования твердого гидрата. Органич. р-ритель берут в кол-ве, достаточном для образования жидкой суспензии с получаемой твердой солью диазония. По окончании обезвоживания твердую соль диазония отделяют от основной массы органич. р-рителя и сушат при т-ре $\leqslant$ 50°. В. У.

26755 П. **Арилалифатические амины и их соли** (Aryl aliphatic amines and their salts) [Soc. des Usines Chimiques Rhone Poulenc]. Англ. пат. 708771, 12.05.54 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 11, ii646 (англ.)]

Амины общей ф-лы $(C_6H_5)_2CH(CH_2)_nNR'R''$ (R' и R''— нормальные или разветвленные C_{1-4}-алкилы, а *n*—4, 5 или 6) получают взаимодействием $CO(C_6H_5)_2$ с феноксиалкилмагнийгалогенидом, содержащим в алкиле 4—6 атомов C, и последующими дегидратацией образовавшегося спирта, гидрированием алкена, обработкой алкана конц. галоидоводородной к-той и образовавшегося галоидалкила — соответствующим диалкиламином. C_6H_5ONa и $Br(CH_2)_4Br$ дают 1-бром-4-феноксибутан (т. кип. 154°/18 *мм*), который при последовательной обработке Mg в эфире и $CO(C_6H_5)_2$ при т-ре ~0° дает дифенил-4-феноксибутилкарбинол, дегидратируемый дымящей HCl при 100° в 5-фенокси-1,1-дифенилпентен-1 (т. пл. 49°, т. кип. 250°/17 *мм*), при гидрировании в C_2H_5OH со скелетным Ni переходящий в 5-фенокси-1,1-дифенилпентан (т. пл. 51—54°) и дальше при кипячении последнего с CH_3COOH+66% HBr—в 5-бром-1,1-дифенилпентан (т. кип. 210—215°/11 *мм*). Последний при нагревании 24 часа с $NH(C_2H_5)_2$ при 130° дает 5-диэтиламино-1,1-дифенилпентан, т. кип. 214—215°/1 *мм* (хлоргидрат, т. пл. 105°). Получены 6-диэтиламино-1,1-дифенилгексан, т. кип. 227°/18 *мм* (хлоргидрат, т. пл. 112°) и 7-диэтиламино-1,1-дифенилгептан, т. кип. 245°/25 *мм* (хлоргидрат, т. пл. 72°). Я. К.

26756 П. **Получение дифениламина. Уайдигер** (Manufacture of diphenylamine. Widiger Alexander H., Jr.) [The Dow Chemical Co.] Канад. пат. 498077, 1.12.53

Дифениламин получают нагреванием смеси C_6H_5Cl, $C_6H_5NH_2$ и NaOH в закрытом сосуде в присутствии катализатора. Процесс проводят при т-ре $\geqslant$200°с применением в качестве катализатора небольшого кол-ва неорганич. ионизирующейся K-соли, напр. KCl или при 240—315° (в течение $\geqslant$1 часа), используя в качестве катализатора Cu и K-соль (0,001 *г-атома* Cu и 0,002—0,1 *г-атома* K на 1 моль NaOH). C_6H_5Cl и $C_6H_5NH_2$ рекомендуется брать в избытке по отношению к NaOH, который можно брать в виде водн. раствора, М. М.

26757 П. **Способ получения C_3-замещенных 1-фенил-3-N-циклогексиламинопропанов. Скита, Штюмер, Каупман** (Verfahren zur Herstellung von C_3-substituierten 1-Phenyl-3-N-cyclohexylaminopropanes. Skita Aladar, Stühmer Werner, Kaupmann Wilhelm). Пат. ФРГ 881041, 14.09.53 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 11, 2536 (нем.)]

Указанные в-ва получают каталитич. гидрированием α,β-ненасыщ. кетонов ф-лы $C_6H_5CH=CHCOR$ (R—алкил) в присутствии ацетата циклогексиламина и избытка циклогексиламина. Гидрированием этилстирилкетона с $Pt/BaSO_4$ при т-ре —20° и 3,4 *ати* получен 1-фенил-3-этил-3-N-циклогексиламинопропан, т. кип. 178—179°/12 *мм*; хлоргидрат, т. пл. 144,5—145°. Получен также 1-фенил-3-метил-3-циклогексиламинопропан, т. кип. 162—164°/12 *мм*; хлоргидрат т. пл. 164—165°. Я. К.

26758 П. **Карбонилирование ароматических галоидпроизводных. Тейбет** (Carbonylation of aromatic halides. Tabet Georges C.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2691670, 12.10.54

Амиды и нитрилы ароматич. к-т получают нагреванием соответствующего арилхлорида с CO в присутствии $Ni(CO)_4$ при 200—450° и амида (формамид, мочевина, амид щавелевой к-ты) под давлением выше атмосферного и последующим выделением из смеси продуктов р-ции образовавшихся ароматич. амида и нитрила. Н. П.

26759 П. **Получение органомеркаптозамещенного хинона. Тьепкама** (Manufacture of organomercaptosubstitute quinones. Tjepkema Jakobus Jan) [Shell Development Co.]. Пат. США 2691661, 12.10.54

Усовершенствование способа получения реакционных смесей, содержащих углеводородмеркаптозамещенный 1,4-хинон, р-цией галоидированного 1,4-хинона с меркаптаном ф-лы RSH (R—остаток углеводорода) состоит в том, что р-цию проводят в среде C_6H_6 при т-ре <25°. Н. П.

26760 П. **Способ выделения сульфокислот из реакционных смесей, получаемых при сульфохлорировании. Хан, Богунек** (Verfahren zur Gewinnung von Sulfosäuren aus Sulfochlorierungs-Reaktionsgemischen. Hahn Georg, Bohunek Johann) [VEB Fahlberg-List]. Пат. ГДР 5333, 5.10.53

Из реакционных смесей, получаемых при сульфохлорировании, сульфокислоты (СК) выделяют разложением и разбавлением смесей водой или водн. р-рами HCl или H_2SO_4, взятыми в таком кол-ве, что отделяется сульфохлоридный слой и одновременно достигается миним. р-римость образовавшейся СК в разб. H_2SO_4. В частности указано: а) длительная выдержка отделенной H_2SO_4 при 20—70°, после чего ее охлаждают; б) экстрагирование отделенного сульфохлоридного слоя водой и выделение СК из полученного водн. р-ра путем концентрирования р-ра или осаждения H_2SO_4 или HCl при т-ре ниже т-ры разложения СК и в) применение для разложения полученных отбросных водн. р-ров HCl или H_2SO_4, содержащих СК. 92 *г* толуола при размешивании приливают при 4° к 350 *г* $ClSO_3H$ и полученную смесь разлагают 102 *г* воды. После 2 час. отстаивания сернокислый слой (256 *г* 70%-ной H_2SO_4) отделяют и оставляют стоять 15 час. при 30°, затем охлаждают до 0° в течение 24 час. и отфильтровывают 3 *г* неочищ. СК (т. е. 1,8 *г* чистой СК). Сульфохлоридный слой промывают 2 раза по 50 *мл* воды, водн. экстракт отделяют и насыщением HCl-газом выделяют 7,9 *г* неочищ. СК (7,34 *г* чистой СК+1 моль воды). В. У.

26761 П. **Способ получения β-(арилсульфонил)-карбоновых кислот или их солей. Грегори** (Method for preparing beta-(arylsulfonyl) carboxylic acids and salts thereof. Gregory James T.) [The B. F. Goodrich Co.] Пат. США 2659752, 17.11.53

Вещества общей ф-лы $ASO_2CR_2CR_2COOX$ (A—арил или галоидзамещ. арил, X—H или положительная солеобразующая группа, придающая продукту р-римость в воде, R—H или низший алкил) получают р-цией соединений общей ф-лы ASO_2X с насыщ. алифатич. β-лактоном общей ф-лы R_2CCR_2COO. Р-цию проводят в общем для исходных в-в р-рителе при т-ре от—10 до +150°. К. М.

26762 П. **Способ получения нитроарилвинилсульфона** (Verfahren zur Darstellung eines Nitroarylvinylsulfons) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius und Brüning]. Швейц. пат. 297403, 1.06.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 11, 2534—2535 (нем.)]

Указанные в-ва получают нитрованием арилвинилсульфонов общей ф-лы $CHX=CXSO_2R$ (R—арил, X—H или галоид). Обработкой фенилвинилсульфона в 100%-ной H_2SO_4 нитрующей смесью из 95 ч. 100%-ной HNO_3 и 220 ч. конц. H_2SO_4 получают растворимый в конц. H_2SO_4 и нерастворимый в воде нитрофенилвинилсульфон, т. пл. 108—109°, восстанавливаемый в аминофенилвинилсульфон. Соединения являются полупродуктами для красителей полимеризатов и вспомогательных текстильных материалов. Я. К.

26763 П. Производство N-метиламинофенола. Мейерс (Manufacture of methyl amino phenol. Meyers Gordon S.) [Dominion Rubber Co., Ltd]. Канад. пат. 498071, 1.12.53

N-Метиламинофенол получают одновременным прибавлением эквивалентных кол-в CH_2O и H_2 к водн. р-ру *n*-аминофенола в присутствии 1—5 (лучше 1,5—2) молей щелочи (считая на *n*-аминофенол) и катализатора гидрирования. Выделение N-метиламинофенола производят прибавлением к реакционной массе к-ты, не имеющей окислительных свойств. М. М.

26764 П. Получение (моноциклический аминоарил)-(низший алкил)-карбинолов. Ломартир (Preparation of monocyclic aminoaryl lower alkyl carbinols. Lomartire John) [Celanese Corp. of America]. Пат. США 2680136, 1.06.54

Указанные карбинолы получают р-цией 1 моля (моноциклич. нитроарил)-(низший алкил)-кетона с H_2 под давлением в присутствии металла VIII группы периодической системы (катализатор гидрирования) при 20—100°; после чего удаляют катализатор из гидрированного продукта и подвергают последний дальнейшему гидрированию H_2 при 50—250° и 70—700 *ат* в присутствии Cu-хромита в качестве катализатора. В. У.

26765 П. Способ получения производного коричной кислоты (Verfahren zur Herstellung eines neuen Zimtsäurederivates) [Cilag A.-G.]. Швейц. пат. 294942, 16.02.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 7, 1564 (нем.)]. Доп. к швейц. пат. 287557

4-нитро-2-метиланилин диазотируют $NaNO_2+HCl$, диазораствор вводят в р-цию с акриловой к-той в присутствии $CuCl_2$ и безводн. N-ацетата (начальная т-ра р-ции 0°, конечная 20°). Образовавшуюся 4-нитро-2-метилкоричную к-ту (т. пл. 253°) гидрируют H_2 в спирте при 20° в присутствии скелетного Ni. Получают 4-амино-2-метилкоричную к-ту с т. пл. 144° (разл.), ее хлоргидрат имеет т. пл. 230° (разл.). Полупродукт для синтеза лекарственных в-в. (см. РЖХим., 1955, 35695) Я. Ш.

26766 П. Диарилоксиалкилдиаминосоединения и способ их получения. Дентон, Шедл (Diarylhydroxyalkyl-diamino compounds and preparation thereof. Denton John J., Schedl Harold P.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 505434, 31.08.54

Соединения общей ф-лы *n*-$RC_6H_4CH(OH)CH(HN$-$XNR'R'')C_6H_4R$-*n* (I), где R—H — или галоид, X—алкилен, NR′R″ — остаток третичного амина, получают р-цией 1,2-дифенил-2-аминоэтанола, ф-лы *n*-RC_6H_4-$CH(OH)CH(NH_2)C_6H_4R$-*n*, с аминоалкилгалогенидом. Для получения солей этих соединений с к-тами, в-ва ф-лы I обрабатывают соответствующей к-той. Получены хлоргидраты, ацетаты и сульфаты соединений общей ф-лы I. Н. П.

26767 П. Получение амидов. Ледрю (Preparation of amides. Ledrut Jules H. T.) [Luxema, Société Anonyme]. Канад. пат. 495748, 1.09.53

Амиды общей ф-лы $C_6H_5CH(OH)CH(CH_3)N(CH_3)R$, где R — сульфонил, получают р-цией 1-фенил-2-метиламинопропанола с ароматич. или терпеновым сульфохлоридом в среде C_6H_6, толуола или ксилола. Полученный амид перекристаллизовывают из смеси хлф. со спиртом. М. М.

26768 П. Способ получения *n*-ацилсульфамидных производных аниловой кислоты. Дворников, Янг (Process for the preparation of *p*-(acylsulfamyl) derivatives of anilic acid. Dvornikoff Michael N., Young Evan J.) [Monsanto Chemical Co.] Пат. США 2678322, 11.05.54

Для получения продукта, превращаемого в *n*-ацилсульфамидные производные аниловых к-т путем растворения этого продукта в водн. едкой щелочи и нейтрции р-ра, предлагается обрабатывать сульфаниламид в среде пиридина ангидридом или хлорангидридом насыщ. дикарбоновой к-ты, содержащей до 10 атомов С, а также малеиновой, γ-кетопимелиновой или фталевой к-т, и полученный *n*-сульфамид аниловой к-ты обрабатывать в реакционной смеси ангидридом или хлорангидридом насыщ. монокарбоновой к-ты с 2—5 атомами С (в том числе $CHCl_2COOH$), а также $C_6H_5CH_2COOH$ или C_6H_5COOH. Я. К.

26769 П. Тио-*бис*-(бензолсульфогидразид) (Thio bis (hydrazide de benzène sulfonyle) [United States Rubber Co.]. Франц. пат. 1071081, 24.08.54 [Chimie et industrie, 1955, **73**, № 1, 108 (франц.)]

Указанное в-во получают действием гидразина на *n,n′*(тио-*бис*-(бензолсульфохлорид), который, в свою очередь, легко получают действием $HOSO_2Cl$ на дифенилсульфид. Тио-*бис*-(бензолсульфогидразид) может применяться в качестве порообразователя для смесей полихлорвинила и пластификатора: при нагревании смеси он умеренно быстро разлагается, выделяя N_2. Я. К.

26770 П. Способ получения имидов ариленсульфокарбоновых кислот. Хентрих, Ширм (Verfahren zur Herstellung cyclischer Arylensulfocarbonimide. Hentrich Winfried, Schirm Erik) [Dehydag Deutsche Hydrierwerke G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 910780, 910889, 6.05.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 29, 6613 (нем.)]

Сложные эфиры низших спиртов и ароматич. *о*-меркаптокарбоновых к-т или диарилдисульфид-*о,о′*-дикарбоновых к-т обрабатывают при охлаждении в присутствии воды и *о*-дихлорбензола галоидами, напр. Cl_2, затем на полученный сульфогалогенид действуют NH_3. Диметиловый эфир дифенилдисульфид-*о,о′*-дикарбоновой к-ты превращают в сахарин. Можно исходить также из свободных к-т и продукты, полученные в результате действия галоида, обрабатывать при умеренной т-ре безводн. NH_3. Образующиеся имиды ариленсульфокарбоновых к-т окисляют H_2O_2 или гипогалогенитами. Из дитиосалициловой к-ты получают сахарин. Б. М.

26771 П. Получение сложных эфиров из фенола и хлорокисей кремния. Моррилл (Phenol esters of silicon oxychlorides and process. Morrill Vaughan, Jr) [American Stove Co.]. Канад. пат. 499136, 12.01.54

Смесь силикатов фенола, содержащую $Si_2O(C_6H_5O)_6$, $Si_3O_2(C_6H_5O)_8$, $Si_4O_3(C_6H_5O)_{10}$, $Si_4O_4(C_6H_5O)_8$, $Si_5O_4(C_6H_5O)_{12}$, $Si_6O_5(C_6H_5O)_{14}$ и $Si_7O_6(C_6H_5O)_{16}$ получают нагреванием фенола со смесью хлорокисей кремния, содержащей Si_2OCl_6, $Si_3O_2Cl_8$, $Si_4O_4Cl_8$, $Si_4O_3Cl_{10}$, $Si_5O_4Cl_{12}$, $Si_6O_5Cl_{14}$ и $Si_7O_6Cl_{16}$, до т-ры ~455° при отгонке практически всего образующегося HCl. Отбор паров продукта начинают после того, как т-ра реакционной смеси достигнет ~ 205°. Продукт характеризуется устойчивостью при т-ре от —18 до 427° и высокой т-рой кипения. Он не корродирует Fe, Cu, нержавеющую сталь и бронзу. Н. С.

26772 П. *n*-Уреидофениларсиновая кислота. Уемацу, Накая (p-Ureidobenzenearsonic acid. Uematsu Kimio, Nakaya Iwataro) [Sankyl Co.].

Япон. пат. 1279, 26.03.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 21, 12802 (англ.)]

К 100 *г* *n*-$H_2NC_6H_4AsO(OH)_2$ в разб. HCl постепенно добавляют 75 *г* Zn, затем приливают 250 *г* конц. HCl. Осадок отфильтровывают, промывают водой и получают 75 *г* (*n*-$HCl \cdot H_2NC_6H_4As=)_2$ (I). 75 *г* **I** и 125 *г* мочевины в 750 *мл* воды кипятят 7,5 час., продукт отфильтровывают, получают 60—70 *г* (*n*-$H_2NCONHC_6H_4As=)_2$ (II), т. пл. 250° (разл.). 70 *г* **II** в 700 *мл* воды и 70 *г* C_6H_6, подщелачивают NaOH, обрабатывают 75 *г* H_2O_2, смесь подкисляют HCl до pH 2. После перекристаллизации из CH_3-COOH получают 45—50 *г* *n*-$H_2NCONHC_6H_4AsO(OH)_2$, т. пл. 168—170° (разл.) И. Ш.

26773 П. Способ хлорирования 1-фенил-1,3,3-триметилиндана (Prosess for chlorinating 1 : 3 : 3-trimethyl-1-phenylindane) [Standard Telephones and Cables, Ltd]. Англ. пат. 705322, 10.03.54 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 8, 232 (англ.)]

1-фенил-1,3,3-триметилиндан расплавляют при ~55° и плав обрабатывают Cl_2 при 50±5° и непрерывном перемешивании в присутствии катализатора, предпочтительнее промотирующего хлорирование в ядро, чем в боковую цепь (напр., $FeCl_3$), причем в течение всего периода перемешивания т-ру смеси поддерживают ~50°. Продукт содержит 1—10 атомов Cl в обоих ароматич. кольцах. Я. К.

26774 П. Галоидпроизводные соединений нафтохинониминового ряда и способ их производства. Карташев, Мериан (Halogenated derivatives of the naphtoquinone-imine series and a process for their manufacture. Kartaschoff Valentin, Merian Ernst) [Sandoz Ltd]. Канад. пат. 501342, 6.04.54

Указанные в-ва получают гидролизом в кислой среде галоидпроизводного аминоокси-1,4-нафтохинонимина-1 (в частности, дигалоидпроизводного 5-амино-8-окси-1,4-нафтохинонимина-1 разб. H_2SO_4). Получены 3,7-дибром-5,8-диокси-1,4-нафтохинонимин-1 и 3,6-дибром-5,8-диокси-1,4-нафтохинонимин-1. Н. П.

26775 П. Способ получения светлоокрашенных двуядерных алкиларилсульфонатов и их полностью или частично гидрированных производных. Май (Verfahren zur Herstellung von hellfarbigen, zweikernigen Alkylarylsulfonaten und deren ganz oder teilweise hydrierten Abkömmlingen. May Kurt) [Rudolf und Co., Chem. Fabrik G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 911133, 10.05.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 11, 2560 (нем.)]

Способ получения указанных в-в отличается тем, что низкомолекулярные алкилзамещенные нафталин-, тетрагидронафталин- или декалинсульфокислоты и (или) смеси, а также продукты конденсации, полученные по герм. пат. 722638, нейтрализуют и окисляют при низкой т-ре (~20°) в водн. р-ре. Декалин подвергают сульфированию и конденсации, действуя *н*-бутиловым спиртом и $ClSO_3H$, затем окисляют в воде Na-перкарбонатом до получения светложелтого, полностью растворимого продукта, который высаливают NaCl. Из $C_{10}H_8$ и сернокислого эфира изопропилового спирта получают изопропилнафталинсульфокислоту, которую окисляют NaOCl в желтый зернистый сульфонат с увеличенной на 8% устойчивостью к извести. Из изопропилтетрагидронафталинсульфокислоты окислением H_2O_2 получают темножелтый устойчивый к извести продукт. Получаемые сульфонаты могут применяться в качестве вспомогательных в-в в текстильных и кожевенных производствах. В. У.

26776 П. Производные циклопентанполигидрофенантрена и способ их производства (A new or improved cyclopentanopolyhydrophenanthrene derivative and methods for its production) [Organon Lab. Ltd]. Инд. пат. 49375, 18.12.53

Указанные в-ва получают р-цией β-фенилпропионовой к-ты (или ее функциональных производных) с производными циклопентанполигидрофенантрена, имеющими свободную оксигруппу. И. Ш.

26777 П. Способ получения дигалоидпроизводных окиси бутана. Кшикалла (Verfahren zur Herstellung von Dihalogenbutanoxyden. Krzikalla Hans) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 906452, 15.03.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 44, 10099 (нем.)]

Дигалоидпроизводные окиси бутана получают р-цией 1,4-дигалоидбутилена-2, или его гомологов с HOCl или HOBr (или их эфирами) и отщеплением галоидоводорода от образовавшегося тригалоидбутанола при помощи щелочи. Действием водн. р-ра Cl_2 на 1,4-дихлорбутилен-2 при низкой т-ре получают 1,2,4-трихлорбутанол-3, т. кип. 103—104°/1 *мм*, который обработкой $Ca(OH)_2$ превращают в дихлорокись бутана, т. кип. ~50°/1,8 *мм*. Н. П.

26778 П. Производные малоновой кислоты (Malonic acid derivatives) [F. Hoffmann-La Roche und Co., A.-G.]. Австрал. пат. 161491, 10.03.55

Конденсацией соединений общей ф-лы $MC(COOR')_2$-$CH(C_6H_5)R$ (R—алкил с 1—3 атомами C, R′ — низший алкил, M — щел. металл) с галоидангидридом ацетилсалициловой кислоты получают продукт общей ф-лы *o*-$(CH_3OCO)C_6H_4COC\ (COOR')_2CH(C_6H_5)R$; нагреванием последнего с циклизирующими и гидролизующими средствами получают соединения общей ф-лы (I). В. У.

27779 П. Способ производства замещенных основаниями хромонов (Procédé pour fabriquer des chromones basiquement substituées [Dr. A. Wander A.-G.]. Франц. пат. 1072338, 10.09.54 [Chimie et industrie, 1955, **73**, № 5, 956 (франц.)]

o-Оксиацилфенолы конденсируют со сложными эфирами, обладающими основными свойствами, и полученные дикетоны обрабатывают кислотой. Я. К.

26780 П. Способ производства теноилтрифторацетона. Дейвис (Process for the production of fluorinated diketones. Davis Milton W., Jr.) [United States of Amerika as represented by the United States Atomic Energy Commision). Пат. США 2670353, 23.02.54

Теноилтрифторацетон (I) получают р-цией CH_3OMe (Me—щел. металл) с этиловым эфиром трифторуксусной к-ты в присутствии жидкого насыщ. углеводорода в качестве реакционной среды и добавлением ацетотиенона к реакционной смеси, причем образующаяся соль I со щел. металлом выпадает в осадок. Л. Г.

26781 П. 2-тиенилзамещенные силаны (2-Thienyl-substituted silanes) [British Thompson-Houston Co., Ltd]. Англ. пат. 695461, 12.08.53 [Abridgs. Specific. Invent., group IVb, 370 (англ.)]

Тиенилсиланы общей ф-лы $(\alpha\text{-}C_4H_3S)_mSi(R')_n(R)_{4-m-n}$ (I), где R — 1-валентный остаток углеводорода; R′— галоид или насыщ. алкоксил; *m* и *n* = 1 или 2, а $m+n \leqslant 3$, получают р-цией реагента Гриньяра, содержащего 2-тиенил, с соединением общей ф-лы $(R)_qSi\,(X)_{1-q}$, где X—Cl, Br, F, этокси-, пропокси-, бутокси- или гексоксигруппа; *q*=1 или 2, или с соединением общей ф-лы $(R)_r\,Si\,(OR'')_{4-r}$, где R″ — насыщ. алкил; *r*=1 или 2, или р-цией **I**, у которого R′— галоид, с насыщ. алифатич. одноатомным спиртом. По описанному способу получены следующие силаны ф-лы **I**: метил-(2-тиенил)-дихлор-, метил-ди-(2-тиенил)-хлор-, диметил-(2-тиенил)-хлор-, фенил-(2-тиенил)-дихлор-, метил-(2-тиенил)-диэтокси-, фенил-(2-тиенил)-диэтокси-, метил-ди-(2-тиенил)-этокси- и диметил-(2-тиенил)-этоксисилан. Упомянуты следующие силаны: 2-тиенилдихлор-, этил-(2-тиенил)-дибром-, дипропил-(2-тиенил)-хлор-, диамил-

(2-тиенил)-хлор-, дидецил-(2-тиенил)-бром-, фенил-(2-тиенил)-дибром-, дифенил-(2-тиенил)-хлор-, фенил-ди-(2-тиенил)-хлор-, бензил-(2-тиенил)-дихлор-, циклогексил-ди-(2-тиенил)-бром-, винил-(2-тиенил)-дихлор-, аллил-(2-тиенил)-дихлор-, этил-(2-тиенил)-диэтокси-, этил-(2-тиенил)-дибутокси-, дипропил-(2-тиенил)-пропокси-, диамил-(2-тиенил)-этокси-, дидецил-(2-тиенил)-бутокси-, фенил-(2-тиенил)-дибутокси-, дифенил-(2-тиенил)-гексокси-, фенил-ди-(2-тиенил)-этокси-, бензил-(2-тиенил)-диэтокси-, циклогексил-ди-(2-тиенил)-бутокси-, винил-(2-тиенил)-диизобутокси- и аллил-(2-тиенил)-диэтоксисилан. В. У.

26782 П. Производные дибензтиофена. Скалера, Эберхарт (Dibenzothiophene derivatives. Scalera Mario, Eberhart Dale R.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 499134, 12.01.54

Сульфокислоты ацилированных диаминодибензтиофенсульфонов ф-лы (I) и (II), где R — CH_3 или OCH_3, получают р-цией р-ра 3,7-диаминодибензтиофена в нитроуглеводороде с ароматич. ацилирующим агентом, а затем сульфированием продукта (без его выделения) хлорсульфоновой к-той. И. Ш.

26783 П. Способ производства соединений, содержащих галоид и азот. Брендлейн (Verfahren zur Herstellung von halogen- und stickstoffhaltigen Verbindungen. Brendlein Heinrich) [Deutsche Gold-und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler]. Пат. ФРГ 889444, 10.09.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 22, 4949 (нем.)]

Указанные в-ва получают при воздействии жидкого NH_3 на парафины или замещ. парафины или их производные, содержащие $\geqslant$ 3 атома С и 3 атома галоида при соседних атомах С. 5,4 моля 1,2,3-трихлорбутана встряхивают в автоклаве с 1 *кг* жидкого NH_3 в течение 3 час. при 100°, затем, при встряхивании, смесь охлаждают. Смесь продуктов р-ции разгоняют. Фракция с т. кип. 136°, D_4^{20} 1,0432 соответствует имину ф-лы $CH_3CHNHCHCH_2Cl$ или $CH_3CHClCHNHCH_2$ и может служить полупродуктом для синтеза медикаментов, средств для борьбы с вредителями и поверхностноактивных веществ. Н. П.

26784 П. Получение N-трихлорметилтиоимидов. Китлсон (Preparation of N-trichloromethylthioimides. Kittleson Allen R.) [Standard Oil Development Co.]. Канад. пат. 500788, 16.03.54

N-Трихлорметилтиоимиды дикарбоновых к-т (напр., N-трихлорметилтиоимид янтарной к-ты) общей ф-лы: $OCRC(O)NSCCl_3$, где R — алифатич., ароматич. или алициклич. радикал, получают р-цией перхлорметилмеркаптана с имидами. Б. М.

26785 П. Способ производства оптически активных основных производных 4,4-дифенилгептанона. Эрхарт, Отт (Process for the manufacture of optically active basically substituted 4,4-diphenylheptanone. Ehrhart Gustav, Ott Heinrich) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius und Brüning]. Канад. пат. 507767, 30.11.54

Оптически активные соединения (в частности, *l*-ряда), свободные от оптич. изомеров, получают взаимодействием рацемич. соединения общей ф-лы $(C_6H_5)_2C(CH_2CHCH_3X)(COCH_2CH_3)$, где X — пирролидил, морфолил или пиперидил, с оптически активной к-той (предпочтительно *d*-винной) в присутствии р-рителя и выделением оптически активной соли дробной кристаллизацией. В частности, получены β-2-пирролидил-4,4-дифенилгептанон-5, хлоргидрат которого имеет т. пл. 218—219°, $[\alpha]_{20}^{D}$ — 78° (в воде) и β-2-морфолил-4,4-дифенилгептанон-5 и его хлоргидрат, т. пл. 246—247°, $[\alpha]_{20}^{D}$ — 85°, свободные от *d*-изомеров. Л. Г.

26786 П. Способ получения оксибутиролактона. Опферман (Verfahren zur Herstellung von Oxybutyrolacton. Opfermann Adolph Christian Joseph). Пат. ГДР 8584, 15.11.54

Способ получения α-оксибутиролактона (I) отличается тем, что α-галоидобутиролактон омыляют щел. агентами, напр. K_2CO_3, при 70—120°, причем с раскрытием лактонного кольца образуется α,γ-диоксимасляная к-та, циклизующаяся в I в присутствии минер. к-т. В р-р 415 ч. K_2CO_3 в 2200 ч. воды при нагревании на кипящей водяной бане постепенно вводят 327 ч. α-бромбутиролактона. После растворения последнего добавляют 470 *мл* HCl (*d* 1,1435) до pH 1—2. Упаривают в вакууме при т-ре бани 60°, осадок солей отделяют и промывают абс. спиртом. Спирт отгоняют, остаток перегоняют в вакууме. Получают 125 ч. (62%) I, т. кип. 123—129° (14 *мм*). I является полупродуктом для синтеза лекарственных в-в. Б. Д.

26787 П. Производные пиридоксамина и способ их получения (Pyridoxamin derivatives and process for the manufacture thereof) [Roche Products, Ltd]. Англ. пат. 715183, 8.09.54 [J. Appl. Chem., 1955, 5, № 4, i613 — i614 (англ.)]

Производные пиридоксамина (3-окси-2-метил-4-аминометил-5-оксиметилпиридина) (I) получают р-цией I или его солей с HPO_3, гидролизом полученного продукта и, если нужно, превращением полученного эфира пиридоксамин-5-монофосфорной к-ты в Mg- или щел.-зем. соль. Нагреванием дихлоргидрата I и HPO_3 при 60—70° с выделением HCl получают пиридоксамин-5′-трифосфат, который гидролизом (при кипячении с водой) превращают в соответствующий 5′-монофосфат и далее, если нужно, в Ca- и Mg-соли последнего. Получен хлоргидрат пиридоксамин-5′-монофосфата, т. пл. 224° (разл.). В. У.

26788 П. Способ получения соединений ряда пиперидина. Хенекка, Шюц (Verfahren zur Herstellung von Piperidinverbindungen. Henecka Hans, Schütz Ludwig) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 904532, 18.02.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 6, 1377 (нем.)]

Соединения ряда пиперидина получают из 1-цианпентанона-4, из продуктов его замещения и производных, а также продуктов, содержащих не енолизируемую кетогруппу, гидрированием H_2 в присутствии металлов VIII группы периодической системы. 1-цианпентанон-4 гидрируют в спирте в присутствии Ni-содержащей инфузорной земли (16% Ni) при размешивании с H_2 при 100° и 80 *ати* в DL-α-пипеколин, т. кип. 115—120°; хлоргидрат, т. пл. 208—209°. Получены: 2, 3, 3-триметилпиперидин, т. кип. 164—166°, 57°/15,5 *мм*; пикрат, т. пл. 222°; *n*-нитробензоат, т. пл. 103—104°; 2-метил-5-фенилпиперидин, т. кип. 103—107°/2,5 *мм* в виде диастереомерной смеси, разделение которой осуществляют через пикраты, получают α-соединение, т. пл. 63—65°, пикрат α-соединения, т. пл. 181°, β-соединение, т. кип. 111—113°/4,5 *мм*, пикрат β-соединения, т. пл. 210—212°; 2-метил-5-этил-5-фенилпиперидин, т. кип. 115—118°/2 *мм*; 2-метил-4,5-дифенилпиперидин, т. кип. 153—155°/0,7 *мм*; 2-метил-4-фенилпиперидин, т. кип. 128°/10,5 *мм*; этиловый эфир 2-метил-3-бутилпиперидин-3-карбоновой к-ты, т. кип. 110—113°/2,5 *мм*; этиловый эфир 2-пропил-3-бутилпи-

перидин-3-карбоновой к-ты, т. кип. 150—152°/10,5 *мм*; этиловый эфир 2-метил-5-фенилпиперидин-5-карбоновой к-ты, т. кип. 145°/2,5 *мм*; пикрат, т. пл. 141—142 (после спекания); соединение ф-лы (I), т. кип. 95—99°/3 *мм*; дипикрат, т. пл. 229—230° (после спекания, с разложением); этиловый эфир 2,6-диметилпиперидин-5-карбоновой к-ты, т. кип. 92—97°/2,5 *мм*; 2-этил-3-(*п*-метоксифенил)-пиперидин, т. кип. 140—142°/2 *мм*; 2-метил-3-этил-3-фенилпиперидин, т. кип. 145—148°/10 *мм*; 2-пропил-3-(*п*-метоксифенил)-пиперидин, т. кип. 152—156°/3,5 *мм*; этиловый эфир 2-метил-4-фенилпиперидин-5-карбоновой к-ты, т. кип. 121—123°/0,3 *мм*; этиловый эфир декагидрохинолин-9-карбоновой к-ты, т. кип. 120—122°/4,5 *мм*; соединение ф-лы (II), т. кип. 102—105°/2,5 *мм*. А. Е.

26789 П. Способ получения бензгидриловых эфиров тропина. Вейлард (Benzhydryl ethers of tropine and processes of preparation. Weijlard John) [Merck and Co., Inc.]. Пат. США 2706198, 12.04.55

Бензгидриловый эфир тропина общей ф-лы $RCH(C_6H_4R')_2$ (I), где R — остаток тропина; R′ — одинаковые или различные заместители: H, галоид, низший алкил или низший алкоксил, получают р-цией дифенилгалоидметана общей ф-лы I (R — галоид) с тропином в присутствии низших алифатич. карбоновых к-т. В. У.

26790 П. Способ получения аминопроизводных диоксациклопентана и их четвертичных солей. Фурно (Process for the preparation of amino-derivatives of dioxa-cyclopentane and quaternary salts derived therefrom. Fourneau Ernest) [Soc. des Usines Chimiques Rhone-Poulenc]. Канад. пат. 504026, 29.06.54

Четвертичные соли аминопроизводных диоксациклопентана, напр. соли 4-диметиламинометил-1,3-диоксациклопентана и 4-диметиламинометил-2-метил-1,3-диоксациклопентана получают р-цией галоидалкилов, алкилсульфонатов или других алкильных эфиров с в-вами общей ф-лы $R_2NCH_2CHOC(R')(R'')OCH_2$, где R — низший алкил, R′ — H или низший алкил, R″ — H, алкил или арил. Б. М.

26791 П. Получение N-замещенных пиперазинов. Говард (Preparation of N-substituted piperazines. Howard Kenneth L.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 499475, 26.01.54

Моноалкилпиперазины, общей ф-лы HNCHRCHR-NR′CHCHR, где R — H или низший алкил, R′ — алкил, получают нагреванием в-ва общей ф-лы HN[CH-RCH(OH)R]$_2$, напр. диэтаноламина, с первичным алкиламином (напр., метиламином) при 200—400° в присутствии катализатора дегидрирования (сплав Ni — Al, скелетный Ni, металлы или их окислы). Л. Г.

26792 П. N-Замещенные пиперазины (N-Substituted piperazine compounds) [Abbott Lab.]. Австрал. пат. 155935, 15.04.54

Вещества общей ф-лы $R'R''R'''CNCH_2CH_2NHCH_2CH_2$, где R′ — H или алкил, содержащий ⩽ 4 атомов C, R″ — арил или замещ. арил, R‴ — арил, замещ. арил или гетероциклич. радикал, получают р-цией N-карбалкоксипиперазина с в-вом общей ф-лы R′R″R‴CX, где X — галоид, и последующим гидролизом и декарбоксилированием образующегося N-замещ. N-карбалкоксипиперазина. Указанным методом получены N-бензгидрилпиперазин, N-хлорбензгидрилпиперазин и их соли с к-тами. И. Ш

26793 П. Способ получения N,N′-диэтанолпиперазина. Гюндель (Verfahren zur Herstellung von N, N′-Diäthanolpiperazin. Gündel Wolfgang) [Henkel und Gie G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 917784, 13.09.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 12, 2780 (нем.)]

Диэтаноламин нагревают в присутствии алифатич. моно- или дикарбоновых к-т, имеющих 1—3 атома C в алкиле, который может содержать также этерифицированные оксигруппы, причем органич. радикал при эфирном атоме O может быть алифатич. или ароматич. и содержать ⩽ 9 атомов C. Напр., диэтаноламин нагревают с лед. CH_3COOH, янтарной, молочной, гликолевой или бутоксиуксусной к-той до ~ 200° в токе N_2. Я. К.

26794 П. Эфиры пиперазинкарбоновых кислот и способ их получения. Тернер (Piperazine carboxylic acid esters and methods of preparing the same. Turner Richard J.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 499477, 26.01.54

Вещества общей ф-лы (I), где R — H, алкил, аралкил или арил, X и Y — H или низший алкил, Z — $COOCH_2CH_2N(R')_2$-группа (R — низший алкил), получают нагреванием в-ва ф-лы I, где Z — COOR″-группа (R″ — алкил или аралкил) с избытком диалкиламиноэтанола в присутствии алкоголята щел. металла. Продукт выделяют в виде основания или в виде соли (после обработки реакционной массы к-той). Л. Г.

26795 П. Способ получения сульфанилилпиперазинов. Кушнер, Смит (Sulfanilyl piperazines and method of preparing same. Kushner Sauel, Smith Victor K., Jr) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 506068, 28.09.54.

Сульфанилилпиперазины общей ф-лы (I) (R — H или низший алкил; R′ — низший алкил; R″ — O или S), а также их соли с к-тами, получают смешением соединений общей ф-лы n-R‴HNC$_6$H$_4$SO$_2$X (R‴ — ацил; X — галоид) с соединениями общей ф-лы $CH_2CH_2NHCH_2CH_2NC(=R'')$-NRR′ при 0—30° в присутствии р-рителя и последующим гидролизом полученного продукта. В. У.

26796 П. Производные 5-бензилпиримидина. Хитчингс, Фалко (5-Benzylpyrimidine derivatives. Hitchings George H., Falco Elvira A.) [The Wellcome Foundation Ltd]. Канад. пат. 498505, 15.12.53

5-бензил-2,4-диаминопиримидин получают конденсацией α-формилгидрокоричного эфира с гуанидином с последующим хлорированием и аминированием (в частности, нагреванием продукта хлорирования со спирт. р-ром NH_3). Л. Г.

26797 П. Способ получения пиридазонов (Process for the manufacture of new pyridazones) [Ciba Ltd]. Инд. пат. 47575, 10.12.53

В соединениях ряда 2-арилпиразолидона-3, содержащих при C(4)-атоме заместитель, способный к превращению в аминогруппу, указанный заместитель превращают в NH_2-группу. М. М.

26798 П. Получение тиоаммелина. Кайзер, Ромер (Preparation of thioammeline. Kaiser Donald W., Roemer John J.) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2688017, 31.08.54

Тиоаммелин получают р-цией дициангуанидина, существующего в виде двух таутомерных форм, NCNH-C(=NH)NHCN и NCN=C(NH$_2$)NHCN, с диалкилдитиофосфорной к-той в инертном р-рителе при т-ре < 20°. Н. П.

26799 П. Ксантин или его производные. Цуда, Такеда (Xanthine or its derivatives. Tsuda Tetsu, Takeda Chojiro). Япон. пат. 4625, 16.09.53 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 10, 6995 (англ.)]

4-Имино-2, 6-диоксо-5-оксиминогексагидропиридин (1 моль) и 60—80 молей $HCONH_2$ нагревают в течение 30 мин. при 170°, выход ксантина 55%. Б. Ц.

26800 П. Алкиламины, имеющие алкоксильную группу и обладающие основными свойствами. Сондерн, Брейвогел (Alkoxy basic alkyl amines. Sondern Clarence W., Breivogel Philip J.) [White Lab., Inc.]. Канад. пат. 502149, 4.05.54

2-[N-(β-Диметиламиноэтил)-N-(4-метоксибензил)-амино]-тиазол получают р-цией N-(β-диметиламиноэтил)-4-метоксибензиламина с 2-галоидтиазолом. И. Ш.

26801 П. Эфиры α-[2-(4-карбокси)-тиазолидинил]-фенацетуровой кислоты и способ их получения. Кушнер (Esters of α-[2-(4-carboxy) thiazolidinyl] phenaceturic acid and preparation of same. Kushner Samuel) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 496771, 13.10.53

Алкильные эфиры указанной к-ты получают р-цией алкильного эфира α-формилфенацетуровой к-ты с цистеином (I) или с солью I и слабым р-ром соли щел. металла, кол-во которого должно быть достаточным для выделения свободного I. В частности, по этому способу получают этиловый эфир α-[2-(4-карбокси)-тиазолидинил]-фенацетуровой к-ты. К. М.

26802 П. 2-Диметиламино-6-(2-диэтиламиноэтокси)-бензтиазол. Уцуми (2-Dimethylamino-6-(2-diethylaminoethoxy) benzothiazole. Utsumi Isamu) [Tanabe Drug Manufg. Co.]. Япон. пат. 4777, 24.09.53 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 10, 7004 (англ.)]

90,5 *г* *n*-$O_2NC_6H_4OCH_2CH_2Cl$ и 70 *г* диэтиламина в 100 *мл* спирта нагревают в автоклаве 5 час. при 100°, отгоняют спирт и остаток обрабатывают 20%-ным NaOH и извлекают р-рителем, перегонкой экстракта получают *n*-$O_2NC_6H_4OCH_2CH_2N(C_2H_5)_2$ (I), выход 91,2%, т. кип. 164°/2 *мм*. 95 *г* I приливают по каплям к 133 *г* Fe-порошка в 133 *г* воды и 47 *мл* конц. HCl при 50°, смесь размешивают 3 часа и фильтруют, фильтрат подщелачивают и экстрагируют C_6H_6; выделяют 72 *г* *n*-$H_2NC_6H_4OCH_2CH_2N(C_2H_5)_2$ (II), выход 82,8%, т. кип. 151°/1 *мм*. 60 *г* II постепенно приливают к 27 *г* CS_2 и 45 *мл* NH_4OH ($d=0,9$) при 5°, продукт выливают в 600 *мл* воды, прибавляют р-р 100 *г* $Pb(NO_3)_2$ в 200 *мл* воды, кипятят, охлаждают, продукт извлекают р-рителем и перегонкой выделяют *n*-$[(C_2H_5)_2NCH_2CH_2O]$-C_6H_4NCS (III), выход 55,5%, т. кип. 175°/2 *мм*. 40 *г* III постепенно приливают к 16 *г* диметиламина в CH_3OH при 10°, размешивают 30 мин. при 10° и 30 мин. при 40—50°, удаляют CH_3OH, остаток выливают в воду, подщелачивают и перегонкой выделяют *n*-$[(C_2H_5)_2NCH_2CH_2O]C_6H_4NHCSN(CH_3)_2$ (IV), выход 78,5%, т. кип. 163—165°/1 *мм*. 29,5 *г* IV в 120 *мл* $CHCl_3$ при 0° обрабатывают приливанием 24 *г* Br_2 в 25 *мл* $CHCl_3$, нагревают 1 час при 50°, обрабатывают продукт H_2SO_3, выливают в воду, подщелачивают и перегонкой выделяют 2-диметиламино-6-(2-диэтиламиноэтокси)-бензтиазол, выход 73,1%, т. кип. 190—200°/1 *мм*. В. У.

26803 П. 2-алкил-5,5-диметил-Δ²-4-тиазолинкарбоновые кислоты и способ их получения. Шихан, Мозинго, Фолкерс, Тишлер (2-Alkyl-5,5-dimethyl-Δ²-4-thiazoline-carboxylic acids and process for preparing the same. Sheehan John C., Mozingo Ralph, Folkers Karl, Tishler Max) [Merck and Co., Inc.]. Канад. пат. 502099, 4.05.54

Для получения указанных к-т 2-алкил-4-изопропилиден-5(4)-оксазолон (алкил — низший, в частности — CH_3) обрабатывают р-ром Na в абс. CH_3OH, насыщенном H_2S, смесь нейтрализуют безводн. минер. к-той (напр., HCl-газом), р-ритель удаляют под уменьшенным давлением, остаток растворяют в сухом эфире, фильтруют и из фильтрата кристаллизуют соответствующую к-ту, в частности 2,5,5-триметил-Δ²-4-тиазолинкарбоновую. Н. С.

26804 П. Производные бензтиазола. Стейгер, Келлер (Benzothiazole derivatives. Steiger Norbert, Keller Oscar) [Hoffmann-La Roche Inc.]. Пат. США 2676970, 27.04.54

Р-цией Na-соли-6-этоксибензтиазол-2-сульфокислоты с пирролидином получают 2-(1-пирролидил)-6-этоксибензтиазол, который гидролизуют до 2-(1-пирролидил)-6-оксибензтиазола. Р-цией последнего в-ва (в виде соли со щел. металлом) с 1-диэтиламино-2-хлорэтаном получают 2-(1-пирролидил)-6-(β-диэтиламиноэтокси)-бензтиазол. Л. Г.

См. также: 24683, 24707, 25201, 25206—25208, 25212, 25215, 25542, 27747

ПРОМЫШЛЕННЫЙ СИНТЕЗ КРАСИТЕЛЕЙ

26805. Обзор развития производства различных красителей в Японии за последние 40 лет. Ямагути (染料工業. 山口四郎), 化學と工業, Кагаку то когё, Chem. and Chem. Ind., 1953, **6**, № 10, 513—516 (япон.)

26806. Металлизруемые и металлсодержащие красители для современной техники крашения. I. Фишер-Бобзин (Metallisierbare und metallisierte Farbstoffe bereichern fortlaufend die moderne Färbereitechnik. Fischer-Bobsien C.-H.), Z. ges. Textilind., 1954, **56**, № 23, 1442, 1445 (нем.)

Краткий историч. обзор развития химии обрабатываемых соединениями металлов и металлсодержащих красителей (естественных и синтетич.). И. Х.

26807. Нейтральные металлсодержащие красители. Уэйдман (Neutral premetalized dyestuffs. Weidmann Charles), Amer. Dyestuff Reporter, 1954, **43**, № 6, P167 — P171 (англ.)

Описаны металлсодержащие красители, окрашивающие шерсть из нейтр. ванны — цибаланы. Они представляют собой комплексы, содержащие 1 атом Cr на 2 молекулы красителя, не содержат сульфогрупп, растворимость в воде им придают другие заместители. Цибаланы обладают прекрасными прочностями, за исключением прочности к поттингованию и к мокрой декатировке. Приводится ряд указаний по применению этих красителей, а также рецептура крашения. Цибаланы применяют для крашения и печати шерсти, найлона и натурального шелка, а также в комбинации с прямыми светопрочными красителями для крашения полушерстяных тканей и смесей найлона с хлопком и вискозой. Н. В.

26808 Д. К химии полиметиновых красителей. Цохер (Beitrag zur Chemie der Polymethinfarbstoffe. Zocher A. Diss. Technische Hochschule, München, 1954), Z. Vereines dtsch. Ingr., 1954, **96**, № 21, 732 (нем.)

26809 П. Моноазокрасители и их получение (Colorants monoazoïques et leur préparation) [Sandoz Soc. An.]. Франц. пат. 1076179, 25.10.54 [Teintex, 1955, **20**, № 5, 393 (франц.)]

Металлсодержащие азокрасители получают обработкой металлотдающими в-вами моноазокрасителей об-

щей ф-лы (I) (R — алкил, R′ — фенил или нафтил, содержащий оксигруппу в орто-положении к азогруппе и который может содержать другие заместители). Полученные красители окрашивают шерсть, шелк, анимализированный искусств. шелк, казеиновые волокна, полиамидные и полиуретановые изделия в синие, зеленые, коричневые и серые тона, прочные к свету и мокрым обработкам. Ю. В.

26810 П. Способ получения моноазокрасителей. Ределин (Verfahren zur Herstellung von Monoazofarbstoffen. Reddelien Gustav) [VEB Farbenfabrik Wolfen]. Пат. ГДР 761377, 15.03.54

Моноазокрасители для окраски хромовой кожи в прочный коричневый цвет получают сочетанием диазотированного амина общей ф-лы (I) (R — отрицательный заместитель, напр., NO_2, SO_3H или Cl; R′ — положительный заместитель, который может сообщать водорастворимость) с дифениламином, содержащим, кроме заместителей, в положениях 2 и (или) 2′ сообщающих растворимость, еще другие заместители, напр. CH_3, NO_2 или $NHCOCH_3$-группу. 186,5 ч. 2-метил-4-нитро-6-хлоранилина (II) диазотируют нитрозилсерной к-той. Водн. р-р диазосоединения сочетают с р-ром 343 ч. Na-соли 3-амино-2-метил-4′-нитродифениламин-2′-сульфокислоты. По окончании р-ции краситель отфильтровывают, растворяют с прибавлением щелочи и высаливают. Аналогично получают красители из 186,5 ч. II и 328 ч. Na-соли 4-ацетиламинодифениламин-2-сульфокислоты (III) или из 333 ч. Na-соли 2-амино-3-бром-5-нитробензилсульфокислоты и 328 ч. III. В последнем из приведенных примеров после окончания сочетания р-р нейтрализуют NaOH, упаривают (вакуум, 40—50°). В. И.

26811 П. Способ получения нерастворимого в воде моноазокрасителя. Фишер (水に不溶性なるモノアゾ染料の製法, フイツシヤー, [D. E., Naphtal, Chemie offenbach], Япон. пат. 82, 9.01.53

Моноазокраситель, не растворимый в воде, получают диазотированием 4′-дифениламида 2-R-анилин-5-карбоновой к-ты общей ф-лы $H_2N — C_6H_3R — CONH — — C_6H_4 — C_6H_5$ (R — алкил, алкоксил или галоид) и сочетанием полученного диазосоединения с ариламидами 2-оксикарбазол-3-карбоновой, 3-оксидифениленоксид-2-карбоновой или 3-оксидифениленсульфид-2-карбоновой к-т. Ни диазо-, ни азосоставляющая не должны содержать SO_3H- или COOH-групп, способствующих растворимости в воде. В. У.

26812 П. Азокрасители из азоаминов (прочных оснований) триазинового ряда. Броди (Azoic coloring matters of fast bases of the triazine series. Brody Frederick) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2690437, 28.09.54

Патентуются азокрасители общей ф-лы (I), где R — низший алкил; R′ — остаток азосоставляющей, пригодной для холодного крашения. В. У.

26813 П. Азокрасители, содержащие кобальт, их получение и применение (Nouveaux colorants azoïques contenant du cobalt, leur préparation et leur emploi) [Ciba A.-G.]. Франц. пат. 1059385, 24.03.54 [Teintex, 1954, 19, № 12, 945 (франц.)]

Содержащие Co азокрасители (I) получают действием Co-отдающих соединений на азокрасители (II), не содержащие сульфо- и карбоксильных групп, общей ф-лы 1-(R — азо)-8-(R′ — амино)-2-нафтол. (R — фенил, не содержащий сульфамидных групп и содержащий оксигруппу в орто-положении к азогруппе; R′ — C_{2-5}-ацил, не содержащий других атомов, кроме C, H и O.) Р-цию проводят так, чтобы полученный I содержал менее 1 атома Co на молекулу II. I более растворимы в воде, чем соответствующие II и дают на шелке, коже, шерсти, полиамидных и полиуретановых волокнах равномерные окраски серого цвета, прочные к мокрым обработкам, карбонизации и декатировке. О. С.

26814 П. Моноазокрасители, их металлсодержащие производные, получение и применение их (Nouveaux colorants monoazoïques et leurs composés métallifères, leur préparation et leur emploi) [Ciba A.-G.]. Франц. пат. 1078243, 16.11.54 [Teintex, 1955, 20, № 6, 491 (франц.)]

Моноазокрасители общей ф-лы (I) (R — арил, предпочтительно C_6H_5; R′ — заместитель, не сообщающий растворимости, предпочтительно H) после обработки как таковых или на волокне Cr- или Co-отдающими в-вами, окрашивают самые разнообразные материалы, в частности, животные или синтетич. волокна, в зеленые тона, прочные к свету, сильно абсорбирующие ИК-лучи и не изменяющиеся при искусств. освещении. Ю. В.

26815 П. Красители (Dyestuffs) [Ciba A.-G.]. Австрал. пат. 159469, 11.11.54

Предложены комплексные соединения моноазокрасителей, содержащих менее 1 атома Co или Cr на 1 моль красителя общей ф-лы $R''' — N = N — R — SO_2N-(R')R''$ (R — арил бензольного ряда, содержащий оксигруппу в орто-положении к азогруппе; R′ — H или алкил; R″ — H, алкил или циклоалкил, или R′ и R″ вместе с N образуют гетероцикл; R‴ — остаток 2-нафтола, присоединенный к азогруппе в положении 1. Если R′ и R″ — H, то R и R‴ содержат не менее одного заместителя, за исключением сульфо-, карбоксильной или ациламидной группы). Патентуется также способ получения этих комплексов и их применение в крашении и набивке. Ю. В.

26816 П. Диазоаминопроизводные, способ их получения и применения. Птикола, Ришар, Ро (Nouveaux dérivés diazoaminés, procédé pour les fabriquer et leurs applications. Petitcolas Pierre, Richard André, Roe René) [Cie Française des Matières Colorantes]. Франц. пат. 1060993, 7.04.54 [Teintex, 1954, 19, № 12, 948 (франц.)]

Диазоаминопроизводные общей ф-лы: $[o\text{-}(COOM)C_6H_4 — = N(R') — N = N —]_n — R$ (R — остаток ароматич. амина или амина, ведущего себя при диазотировании как ароматич. амин, R′ — алкил или циклоалкил, который может содержать заместители, не способствующие растворению в воде; $n = 1$ или 2; M — одновалентный металл или его эквивалент; бензольное ядро C_6H_4 может содержать также атомы галоида, алкил или алкоксил) могут быть применены для получения нерастворимых красителей на волокне. Кроме того, некоторые из этих производных, особенно полученные из ароматич. моно- или диаминов с ясно выраженным основным характером, напр. хлоранилинов, толуидинов, крезидинов, анизидинов, могущих содержать атомы галоида, моноацилированных п-диаминов, могущих содержать галоиды, алкил- или алкоксил, бензидина и о-дианизидина, обладают важным преимуществом очень быстро расщепляться при запаривании в нейтр. среде. Эти соединения могут применяться для печатания и крашения хлопка в прочные красные, бордо и фиолетовые цвета. О. С.

26817 П. Способ получения амидопроизводных азосоединений, их применение и материалы, окрашен-

ные ими (Procédé pour la préparation des dérivés amidés de composés azoiques, nouveaux dérivés amidés ainsi obtenus, leurs utilisations et matiéres teintes avec les dits derivés) [Ciba Soc. An.]. Франц. пат. 1054935, 15.02.54 [Teintex, 1954, **19**, № 9, 705 (франц.)]

Амидопроизводные азосоединений получают при нагревании в безводн. среде (лучше в инертном р-рителе, напр. монохлорбензоле), неспособных переходить в куб аминов, содержащих одну или две аминогруппы с галоидангидридами карбоновых к-т (предпочтительно хлорангидридами моно- или дикарбоновых к-т), содержащими не менее одной азогруппы, отделенной от карбоксильной группы более чем одним атомом С, и одной оксигруппы в орто-положении к азогруппе. Компоненты, помимо указанных выше групп, не должны содержать способствующих растворению в воде групп и применяются в молекулярных соотношениях 2 : 1. Полученные соединения представляют собой пигменты, окрашивающие в массе синтетич. смолы, напр., мочевиноформальдегидные, меламиноформальдегидные, поливинилацетатные и поливинилхлоридные или водн. эмульсии этих смол, применяемые в качестве связующих в печатных красках в цвета оранжевый, красный, бордо, фиолетовый, зеленый, черный и коричневый. А. Л.

26818 П. Антидиазотаты ароматических аминов, содержащих основные заместители в ядре и способ их получения (Antidiazotates d'amines aromatiques comportant des substituants juxtanucléaires basiques et procédé de préparation de ces composés) [Naphtol-Chemie Offenbach]. Франц. пат. 1045437, 26.11.53 [Teintex, 1954, **19**, № 6, 462 (франц.)]

Для получения антидиазотатов, содержащих основные заместители в ядре, общей ф-лы (I) (R и R^1 — алкил, алкоксил или галоид; R^3 — H или алкил; R^2 и R^4 — H; M — щел. металл или где R, R^3 и M имеют вышеуказанное значение, R^4 = R; R^1 и R^2 есть H) диазотируют соответствующие ароматич. амины (R^2 —ацил) и полученные диазосоединения обрабатывают сначала холодным р-ром NaOH, а затем расплавленным NaOH при 130—150°. I пригодны для получения рапид-прочных красителей. О. С.

26819 П. Азопигмент. Ханк (Azo pigment. Hanke Albert R.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2687410, 24.08.54

Азопигмент яркого желтовато-коричневого цвета получают сочетанием диазотированного 4-хлор-2-нитроанилина с *о*-анизидидом 3-окси-2-нафтойной к-ты и последующим превращением образовавшихся кристаллов α-формы обработкой органич. р-рителем и измельчением в β-форму. Приведены рентгенограммы α- и β-форм кристаллов. Линия максим. интенсивности отвечает межплоскостному расстоянию 3,28 А, а следующие линии интенсивности — 6,14, 6,96 и 8,5 А. В. И.

26820 П. Азоантрахиноновые кубовые красители. Мёргели (Azo anthraquinone vat dyestuffs. Moergeli Eduard) [Ciba A.-G.]. Пат. США 2705709, 5.04.55

Кубовые красители общей ф-лы (I) (R — остаток азобензола или азодифенила; R′ — *о*-фторфенил, 2-фтор-4-или 5-хлорфенил). Ю. В.

26821 П. Азотриазиновые красители. Лонг, Броди (Azo triazine coloring matters. Long Robert S., Brody Frederick) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2679499, 25.05.54

2,4,6-замещенный 1,3,5-триазин, в котором по меньшей мере один атом С триазинового кольца связан с азогруппой арилазорадикала. Ю. В.

26822 П. Способ получения кубовых антрахиноновых красителей (Production of vat dyestuffs of the anthraquinone series) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik]. Англ. пат. 709596, 26.05.54 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 10, ii496 (англ.)]

Кубовые антрахиноновые красители получают нагреванием хлорангидридов 1-нитро- или 1-аминоантрахинон-3-карбоновых к-т (которые могут также содержать галоид в положении 4 и H-атом аминогруппы которых может быть замещен на алкил, аралкил, арил, ацил или арилсульфонил) в р-рителе с различными аминоантрахинонами, замещением нитро- или арилсульфамидных групп, присутствующих в полученном продукте, на амино-, алкиламино-, аралкиламино- или ариламиногруппы и, если надо, ацилировании свободных аминогрупп галоидоангидридом арилкарбоновой к-ты. Если применяемые для р-ции, способные переходить в куб аминоантрахиноны содержат в орто-положении к аминогруппе другую аминогруппу, оксигруппу, SH или галоид, то полученные соединения превращают нагреванием в конц. H_2SO_4 в соответствующие глиоксалины, оксазолы или триазолы. 1-амино-4-бензамидоантрахинон и хлорангидрид 1-нитроантрахинон-3-карбоновой к-ты (т. пл. 179—180°) при кипячении в *о*-$C_6H_4Cl_2$ дают 1-(1′-нитроантрахинон-3′-карбонил)-амино-4-бензамидоантрахинон, превращающийся при восстановлении $Na_2S_2O_4$ в 1′-аминопроизводное, которое затем бензоилируют. Аналогично получены следующие красители: 1-(1′-бензамидоантрахинон-3′-карбонамидо)-4-бензамидоантрахинон, изофталоил-*бис*-[1-(1′-аминоантрахинон-3′-карбонил)-аминоантрахинон], 2′-(1-аминоантрахинон-3-ил)-оксазоло-(4′,5′-2,3) антрахинон и его *м*-хлорбензоильное производное, 1,4-*бис*-(1-аминоантрахинон-3-карбонамидо) антрахинон и его ди-*м*-хлорбензоильное производное, 2′-(1-аминоантрахинон-3-ил)-оксазоло-(4′, 5′-2,3) антрахинон и его 1-нитроантрахинон-2-карбонильное производное, 2′-(1-аминоантрахинон-3-ил)-глиоксалино-(4′, 5′-1,2) антрахинон и его 1-нитроантрахинон-2-карбонильное производное, 2′-(1-аминоантрахинон-3-ил)-тиазоло (4′, 5′-1,2) антрахинон и его 2,5-дихлорбензоильное производное. В. У.

26823 П. Антрахиноновые красители, содержащие 2,4-ди-(β-оксиэтилтио)-группы. Салвин, Ландау (Anthraquionone dyestuffs containing 2,4-di-β-hydroxyethyl-thio groups. Salvin Victor S., Landau Edward F.) [Celanese Corp. of America]. Канад. пат. 504960, 10.08.54

Патентуются антрахиновые красители (I), содержащие в положениях 2 и 4 антрахинонового ядра β-оксиэтилтиогруппы и в положении 1 — NHR-группу (R — H или ацил алифатич. карбоновой к-ты). В частности, приведен I, где R — ацетил, и описано получение I (R — H) р-цией 1-амино-4-бромантрахинон-2-сульфокислоты с 2-меркаптоэтиловым спиртом при кипячении 3—8 час. в присутствии разб. водн. NaOH. В. У.

26824 П. Способ получения 2-(1′,4′-диамино-2′-антрахинонил)-1,3,4-оксадиазолов. Швехтен (Verfahren zur Herstellung von 2-(1′,4′-diamino-2′-anthrachinonyl)-1, 3, 4-oxdiazolen. Schwechten Heinz-Werner) [Farbenfabriken Bayer A.-G.). Пат. ФРГ 911493, 17.05.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 37, 8450 (нем.)]

Нитруют 2-(1′-амино-2-антрахинонил)-1,3,4-оксадиазол HNO_3(45° Bé) и восстанавливают нитропродукт обычным способом. Краситель строения O—C(A)=N—N=CA, где A — остаток 1-аминоантрахинона, присоединенный положением 2 (пример 4, пат. ФРГ 825111) пре-

вращают таким образом в синее диаминосоединение, где A — 1,4-диаминоантрахинон, присоединенный положением 2, которое при ацилировании (напр., хлористым бензоилом) дает прочный к хлору синий кубовый краситель. В. У.

26825 П. Кубовые красители, полупродукты для них и способ получения. Кинцле (Nouveaux colorants de cuve, produits intermédiares pour leur préparation et leurs procédés de fabrication. Kienzle Paul) [Cie Française de Matières Colorantes]. Франц. пат. 1055425, 18.02.54 ([Teintex, 1954, **19**, № 9, 707 (франц.)]

Кубовые красители общей ф-лы (I) [R есть NHR″ (R″ — радикал, способствующий переходу в куб), R′ — алкил или H] получают конденсацией антрапиридонкарбоновых к-т общей ф-лы I (R — OH; R′ — H или алкил) с аминопроизводными, $R''NH_2$, способствующими переходу в куб. Красители дают на целлюлозном волокне и регенерированной целлюлозе очень прочные окраски желтого, коричневато-красного, синевато-зеленого, оливкового и желтовато-коричневого цветов. О. С.

26826 П. Способ получения диаминоантрахинонилоксадиазолов (Procédé de production de diaminoanthraquinonyloxdiazols) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Франц. пат. 1076675, 28.10.54 [Teintex, 1955, **20**, № 6, 487 (франц.)]

2-(1′,4′-диамино-2′-антрахинонил)-1, 3, 4-оксадиазолы получают нитрованием в-в общей ф-лы (I) (R — какой-либо остаток, предпочтительно способный переходить в куб) конц. HNO_3 лучше 45° Bé с введением нитрогруппы в положение 4′ антрахинонового кольца и частичным образованием нитраминогруппы в положении 1′, а затем восстановлением нитрогруппы и нитраминогруппы обычным способом. Полученные соединения могут быть переведены ацилированием одной или обоих аминогрупп алифатич. или ароматич. кислотным остатками в кубовые красители синего или серого цвета, прочные к Cl_2. О. С.

26827 П. Красители для ацетатного шелка, их получение и применение (Colorants pour rayonne acétate, leur préparation et leur emploi) [Ciba A.-G.]. Франц. пат. 1077295, 5.11.54 [Teintex, 1955, **20**, № 6, 487 (франц.)]

Способ получения красителей для ацетатного шелка состоит в том, что в р-цию вводят, предпочтительно, при 60—120° под давлением: 1) NH_3 или смесь 1 моля алифатич. амина, который содержит 1—4 атома C и может содержать оксигруппы, с 2—3 молями NH_3; 2) один моль смеси: а) 1,4-диоксиантрахинона и б) лейкопроизводного антрахинона, содержащего в положениях 1 и 4 окси- или аминогруппы, причем соотношения между а : б $\geqslant$ 1 : 1, предпочтительно, 4 : 1; 3) в случае необходимости может присутствовать окислитель, напр., 3-нитробензолсульфокислота или ее щел. соль. Полученные красители окрашивают ацетатный шелк, полиамидные и полиуретановые изделия в прочный фиолетовый цвет. О. С.

26828 П. Порфиновые пигменты. Лукомский, Лейси (Porphine pigments. Loukomsky Serge Alexander, Lacey Harold T.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 504583, 27.07.54

Патентуются мягкие, легко размалываемые диспергирующиеся фталоцианиновые пигменты, проявляющие полную красящую силу уже после 200 ходов краскотерки и превосходящие по красящей силе не менее чем на 40% кислотные пасты тех же красителей, не содержащие вспомогательных в-в. Эти пигменты получают путем разбавления сернокислого р-ра неочищ. пигмента, содержащего сульфированный и алкилированный моноциклич. ароматич. углеводород, имеющий > 1 атома C в боковой цепи, в кол-ве по крайней мере 25% от веса пигмента, кипячения в присутствии щелочи, выделения осадка, промывания и сушки пигмента. В качестве примера приведен Cu-фталоцианин. М. Г.

26829 П. Способ получения продуктов конденсации органических красителей, применяемых в качестве пигментов (Procédé pour la préparation de produits de condensation colorants organiques utilisables comme pigments) [Badische Anilin und Soda Fabrik (I. G. Farbenindustrie A.-G.)]. Франц. пат. 1078568, 19.11.54 [Teintex, 1955, **20**, № 6, 493 (франц.)]

Пигментные красители или промежуточные продукты для них получают р-цией при т-рах ниже 100° ароматич. углеводородов, (напр., C_6H_6, толуола, ксилолов, нафталина, флуорена, аценафтена, хризена, антрацена или их окси- или галоидных производных) с нитроароматич. соединениями (напр., нитробензолом, нитронафталином, нитроантрахинонами или нитрофталевыми к-тами) в плаве $AlCl_3$. Таким образом получают желтые, оливково-зеленые и коричневые красители, состав которых неизвестен. Некоторые из них окрашивают хлопок как кубовые красители. О. С.

26830 П. Порошки красителей. Салвин, Харт (Dyestuff powders. Salvin Victor S., Hart William J.) [Celanese Corp. of America]. Канад. пат. 505940, 21.09.54

Дисперсные порошки красителей получают размолом пасты из 20—50 ч. красителя, 25—40 ч. лигнинсульфоната (I), 25—40 ч. неорганич. соли (нейтр. или щел. соли, катионы которой не образуют нерастворимых мыл) и воды в таком кол-ве, чтобы содержание твердого в-ва в полученной смеси составляло 30—50% от веса смеси. Водн. смесь диспергируют до мелких частиц и высушивают при 99—149° горячим воздухом до остатка влаги не более 2—5%; диаметр частиц 25—100 μ Описан размол пасты, содержащей 20 ч. (2-хлор-4-нитро-6-бромбензолазо)-диоксиэтил-*м*-хлоранилина, 10 ч. пирофосфата калия и 10 ч. **I** в 60 ч. воды, и пасты из 13,3 ч. 1-окси-4-аминоантрахинона, 13,3 ч. **I**, 13,3 ч. пирофосфата калия в 60 ч. воды. Н. С.

26831 П. Красители для шерсти и способ их получения (Colorants pour laine et procédé de préparation de ces colorants) [Farbwerke Hoechst vormals Meister Lucius und Brüning]. Франц. пат. 1039834, 9.10.53 [Teintex, 1954, **19**, № 4, 305 (франц.)]

Красители общей ф-лы (I) (бензольное ядро C_6H_5 может содержать заместители, напр. галоиды, алкил-, алкокси- или сульфогруппы) окрашивают шерсть в коричневый цвет. О. С.

26832 П. Получение высокодисперсных препаратов кубовых красителей. Бёнер, Любке (Verfahren zur Herstellung hochdisperser Küpenfarbstoffpräparate. Böhner Georg, Lübcke Enno) [Badische Anilin-und Soda-Fabrik A.-G]. Пат. ФРГ 897541, 23.11.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 16, 3574 (нем.)]

Высокодисперсные препараты кубовых красителей получают осаждением кубовых к-т из щел. р-ров восстановленных кубовых красителей к-тами в присутствии диспергаторов. Выделение кубовой к-ты ускоряется при проведении осаждения в звуковом поле. Полученные суспензии кубовой к-ты применяют как

таковые или перерабатывают путем добавления или отнятия воды на водн. пасты или порошки. О. С.

26833 П. Получение флуоресцирующих гетероциклических соединений (Composés fluorescents de la série hétérocyclique et leur préparation) [Cassella Farbwerke Mainkur A.-G.]. Франц. пат. 1078113, 16.11.54 [Teintex, 1955, **20**, № 6, 497 (франц.)]

Бисазоловые соединения, обладающие синей флуоресценцией, общей ф-лы [R'—C(R)=CH—N=C—CH=]$_2$ (R—остаток бензольного ряда, R' — O, S или N) применимы для оптич. отбелки текстильных материалов бумаги, мыла, моющих в-в и мазей. О. С.

26834 П. Флуоресцирующие соединения, легко растворимые в воде, и способ их получения (Composés fluorescents facilement solubles dans l'eau et leur procédé de production) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Франц. пат. 1078442, 18.11.54 [Teintex, 1955, **20**, № 6, 497 (франц.)]

Вещества для оптич. отбелки, легко растворимые в воде, производные флуоресцирующих аминов, относительно мало растворимых в воде, N-атом аминогруппы которых связан не менее чем с 1 атомом H, получают действием указанных аминов на сульфоны. К аминам, пригодным для этой р-ции, относятся флуоресцирующие амины, не содержащие карбоксильных или сульфогрупп, производные бензотиазола, бензимидазола, бензотриазола, кумарина, хинолина или пирена. Получаемые соединения пригодны для оптич. беления животных, растительных или синтетич. волокон и различных материалов и устойчивы к к-там и щелочам. О. С.

26835 П. Усовершенствования способа получения триангуленовых соединений (Perfectionnements apportés aux composés triangulènes et à leurs procédés de fabrication) [Petrochemicals Ltd]. Франц. пат. 1077619, 10.11.54 [Teintex, 1955, **20**, № 6, 491 (франц.)]

Триангуленовые соединения общей ф-лы (**I**) (R — H или карбоксигруппа, R' — H, когда R — карбоксигруппа и обратно) после сульфирования окрашивают шерсть, пропитанную глауберовой солью, в красный цвет, переходящий после хромирования в синий. Производные 9-фенил-9,10-дигидроантрацена или 9-фенил-9-гидро-10-оксоантрацена применимы в качестве промежуточных продуктов для получения этих красителей. О. С.

26836 П. Получение красителя (Dyestuff preparations) [The Geigy Co. Ltd]. Австрал. пат. 152462, 6.08.53

Предложен красящий состав — сухая порошкообразная смесь основного красителя, гетерополикислоты, способной к образованию с красителем лака и диспергатора. Патентуется также способ окраски целлюлозных материалов. М. М.

26837 П. Хлорсодержащие соединения (Chlorine containing compounds) [Farbenfabriken Bayer]. Англ. пат. 704595, 24.02.54 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 8, ii 234 (англ.)]

Производные изоиндоленина, содержащие хлор, получают взаимодействием фталимидов, *о*-цианбензойных к-т или хлорангидридов последних с PCl_5 при 80—180°. Полученные соединения содержат подвижный хлор. Из 147 *г* фталимида, 430 *г* PCl_5 в *о*-дихлорбензоле при 95—100° получают 1,3,3-трихлоризоиндоленин, выход 95%, т. пл. 106—107°, т. кип. 157—158°/19 *мм*, который реагирует с первичными, вторичными аминами и пиридином, а с NH_3 дает почти количественно 1-амино-3-иминоизоиндоленин. Получены следующие соединения: 1-хлор-3-кетоизоиндоленин, C_8H_4ONCl, т. пл. 77—78°, т. кип. 159—160°/15 *мм*; 1,1'-*бис*-(3,3'-дихлоризоиндолиниловый) эфир, т. пл. 206—207°, превращающийся при нагревании с HCO-NH_2 в в-во ф-лы $C_{16}H_{10}O_2N_2$, т. пл. 354°; 1, 3, 3, 4, 5, 6, 7-гептахлоризоиндоленин, т. пл. 167—168°, т. кип. 208°/6 *мм*; 4, 5, 6, 7-тетрахлор-1-амино-3-иминоизоиндоленин. Смесь 1, 3, 3-трихлор-5- и -6-нитроизоиндоленина превращается под действием NH_3 в 4-нитро-1-амино-3-иминоизоиндоленин, разлагается при ~ 245°; фенил-1, 3, 3-трихлоризоиндоленин (возможно смесь изомеров), т. кип. 208—210°/6 *мм*. Л. Е.

26838 П. Растворимые в воде производные 4,4'-диаминостильбена (Dérivés hydrosolubles des 4,4'-diamino-stilbène) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Франц. пат. 1079861, 03.12.54 [Teintex, 1955, **20**, № 7, 579 (франц.)]

В качестве оптически отбеливающих в-в предложены водорастворимые производные 4,4'-диаминостильбена, у которых одна из аминогрупп содержит остаток *ar*-тетрагидронафталинкарбоновой к-ты, содержащей не менее одной алкоксигруппы, а иногда еще и другие заместители; вторая аминогруппа содержит остаток к-ты одинаковой с предыдущей или отличной от нее, остаток карбаминовой к-ты или ядро 1, 3, 5-триазина, или же замещена триазоловым ядром, содержащим ароматич. остаток. Эти соединения, устойчивые к щелочам и к отбелке хлором, пригодны для оптической отбелки текстильных материалов, бумаги, мыла и моющих веществ. О. С.

См. также: 24683, 25239, 25665, 25687—25690, 27141

КРАШЕНИЕ И ХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

26839. Химия и структура текстильных волокон, III. Цан (Chemie und Feinbau der Textilfasern. III. Zahn Helmut), Chemiker-Ztg, 1953, **77**, № 11, 352—356 (нем.)

Сообщение II см. РЖХим, 1954, 29728.

26840. Исследование волокон при помощи электронного микроскопа. Геллендин (Faserstudien mit dem Elektronenmikroskop. Gellendien Walter (nach Arbeiten von Kling, Mahl), SVF Fachorgan Textilveredlung, 1953, **8**, № 10, 452—457 (нем.)

Начало см. РЖХим, 1954, 43969.

26841. Обработка хлопковой целлюлозы водными растворами этиламина. Лоб, Сигал (The treatment of cotton cellulose with aqueous solutions of ethylamine. Loeb Leopold, Segal Leon), Text. Res. J., 1955, **25**, № 6, 516—519 (англ.)

Водные р-ры этиламина вызывают скачкообразное изменение степени упорядоченности целлюлозы при конц-ии более 70% и менее 75%. Аналогичный скачок наблюдается и при изменении степени полимеризации целлюлозы, определенной после кислотного гидролиза. Это явление объясняется образованием комплекса между целлюлозой и амином за счет водородных связей, которые могут образовываться только при наличии свободного амина, не связанного водородными связями с водой. Это наблюдается при конц-ии амина выше 71,4%, при которой молярное соотношение между водой и амином 1 : 1. Высказанное предположение подтверждается и для этилендиамина. Н. С.

26842. Механические свойства декристаллизованного хлопка. Брукс (Mechanical properties of decristallized cotton. Brooks D. E.), Text. Manufacturer, 1954, **80**, № 959, 582—586 (англ.)

Исследованы разрывное напряжение, удлинение при разрыве, работа разрыва, эластичность, упругость,

истираемость и другие механич. свойства в сухом и влажном состоянии пряжи из «декристаллизованного» хлопка (обработанного аминами типа этиламина или гептиламина в соответствии с пат. США 2580491). Сравнены свойства обычной пряжи и пряжи из «декристаллизованного» хлопка. Обработка аминами не уменьшает разрывное напряжение, увеличивает удлинение при разрыве (с 9,1 до 17,3%), повышает работу разрыва, увеличивает эластичность и упругость, приближая хлопок по свойствам к белковым волокнам, но уменьшает прочность к истиранию. Л. Б.

26843. **Хлопок и новые синтетические волокна. Бак** (Cotton and the newer synthetic fibres. Buck George S., Jr), Canad. Text. J., 1953, **70**, № 25, 69—75 (англ.)

Область применения хлопка может быть значительно расширена благодаря спец. хим. обработкам, существенно изменяющим хим. и физ. свойства волокна. Так, широко применяемое в настоящее время частичное ацетилирование и цианэтилирование хлопка повышает его теплостойкость и устойчивость к действию микроорганизмов; аминизированный хлопок красится кислотными красителями, тогда как необработанный хлопок этими красителями не окрашивается. А. Р.

26844. **Определение растворимости фиброина шелка в щелочах для оценки качества шелка. Оку, Симидзу** (Die Bestimmung der Alkalilöslichkeit des Seidenfibroins zur Qualifikation der Seidenfaser. Oku Masami, Shimizu Itau), Textil-Praxis, 1955, **10**, № 6, 551 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Разработан способ определения растворимости фиброина шелка в щелочах для оценки качества шелка. Установлено, что фиброин из средних слоев кокона характеризуется наибольшей растворимостью. Наименьшей растворимостью обладает нить из внутренних слоев кокона. Обработка формальдегидом резко снижает растворимость фиброина, возможно, вследствие образования поперечных связей. А. Р.

26845. **Сравнение механического и химического способов обезрепеивания шерсти. Виолин В. Ф., Рожкова В. В., Бессудова Е. М.,** Науч.-исслед. тр. Центр. н.-и. ин-та шерсти, 1955, № 10, 92—113

Результатами проведенной работы подтвердилась целесообразность применения карбонизованной шерсти для выработки смешанных тонкосуконных тканей, а также для чистошерстяных тонкосуконных тканей. Для чистошерстяных камвольных тканей метод карбонизации в волокне имеет преимущества по сравнению с механич. обезрепеиванием и последующей карбонизацией в полотне, хотя первый несколько ухудшает качеств. показатели пряжи и ткани. Чтобы обеспечить надежную очистку волокна шерсти от засорений, необходимо применять карбонизационные агрегаты непрерывного действия. М. С.

26846. **Карбонизованная шерсть, ее получение и использование. Авиром С., Бляхер М.,** Пром. кооперация, 1955, № 3, 53—56

Описан сухой способ карбонизации полушерстяного лоскута, состоящий в обработке его газообразным HCl при высокой т-ре (80—100°). А. С.

26847. **Беление, крашение и отделка. Холл** (Bleaching, dyeing and finishing. A survey of recent developments. Hall A. J.), Text. Mercury and Argus, 1955, Suppl. March, 59—60 (англ.)

Краткий обзор последних достижений по указанным вопросам. Н. С.

26848. **Технология одностадийного процесса непрерывного отбеливания. Белл, Терхьюн, Поттер, Роу** (Technology of the single stage continuous bleaching process. Bell T. E., Terhune H. D., Potter H. L., Rowe M. H.), Fibres, 1954, **15**, № 11, 373—374 (англ.)

Предлагается экономически выгодный способ беления тканей и трикотажа. Вместо применяемого многостадийного процесса новый способ предусматривает проведение процесса беления в один проход. Ткань после опальной машины пропитывается 4%-ным р-ром NaOH в ящике для гашения искр, затем выдерживается при 50—60° в бункере в течение 4 или менее часов в зависимости от вида ткани и поступает в аппарат для беления. Установлено, что полная расшлихтовка ткани перед белением не обязательна. З. П.

26849. **Установки для непрерывного способа отбеливания. Лантер** (Kontinue-Abkoch-und Bleichanlagen. Lanter J.), SVF Fachorgan Textilveredlung, 1955, **10**, № 7, 344—348 (нем.)

Описываются преимущества и недостатки непрерывных способов отбеливания, основные условия для достижения хороших результатов и конструктивное решение этой задачи различными фирмами. Н. С.

26850. **Отбеливание ткани в расправленном состоянии по методу Дунглера. Дунглер** (Beitrag zur Kenntnis des neuen «Dungler»-Breit-Entschlicht-, Abkoch-und Bleichprozesses. Dungler J.), SVF Fachorgan Textilveredlung, 1955, **10**, № 7, 352—356 (нем.)

Описывается установка для отбеливания хлопчатобумажных тканей. При скорости прохождения ткани среднего веса 100 *м/мин* длина установки $<$ 20 *м*. Можно обрабатывать ткань любого веса и ширины из разнообразных волокнистых материалов. Вместо отваривания применяют запаривание ткани, пропитанной спец. щел. р-ром, причем одновременно происходит расшлихтовка и предварительное отбеливание. Отбеливание ведут хлоритом, пропуская для этого ткань в такие же камеры, как и при щел. запаривании. Установка состоит из: машины для пропитки щел. р-ром, 1-й термич. камеры, кисловочной машины, машины для пропитки хлоритом, 2-й термич. камеры, спец. промывной машины. Установка снабжена автоматами, регулирующими скорости отдельных машин, т-ру, pH, уровень р-ров и т. д. Для работы установки требуется перегретый пар низкого давления. Помимо хорошего качества отбеливания и высокой производительности, получается низкая стоимость обработки. Н. С.

26851. **Очистка и отбеливание хлопчатобумажных тканей перекисью водорода. Часть 2. Мерло, Вителли** (Digrezzatura del cotone e candeggio con H_2O_2. Seconda parte. Merlo L., Vitelli G.), Tinctoria, 1954, **51**, № 9, 321—325 (итал.)

Показана возможность беления хлопчатобумажной ткани (мадаполам, поплин, полотно) р-рами H_2O_2 после обезжиривания р-рами соды и детергентов. Сравнительно с белением гипохлоритом, степень белизны повышается, прочность по основе и утку не изменяется или увеличивается, расходы снижаются. Чаны и насосы для работы с H_2O_2 рекомендуется делать из нержавеющей стали или алюминия. Часть I см. РЖХим, 1955, 32939. З. Б.

26852. **Отделка шерстяных тканей с капроном. Балтер А. Л.,** Науч,-исслед. тр. Центр. н.-и. ин-та шерсти, 1955, № 10, 86—91

Изучение отделки шерстяных тканей, содержащих от 10 до 30% капронового волокна, показало, что валку суконной ткани следует проводить на р-ре стеарокса 6. Карбонизацию необходимо проводить при снижении обычной конц-ии к-ты до 4% с добавлением в ванну препарата ОП-10 (1 *г/л*) при т-ре в карбонизационной камере до 105°. Прессование лучше проводить при т-ре пресса не выше 100°. В результате введения капрона в шерстяные ткани в небольшом кол-ве (10—20%) ряд качеств. показателей готовой ткани улучшается.

При увеличении кол-ва капрона свыше 10% (20—30%) внешний вид ткани, а также показатели прочности, удлинения, устойчивости к истиранию после действия свето-погоды и гигроскопичность ухудшаются. В связи с этим рекомендуется в шерстяные ткани и в ткани с большим содержанием вискозного штапельного волокна добавлять капроновое волокно в кол-ве ~ 10% и притом в мытом виде. М. С.

26853. Крашение белковых, целлюлозных, полиамидных, полиакриловых и полиэфирных волокон. Ф р ё л и х (Zur Kenntnis der Vorgänge beim Färben von Protein-, Zellulose-, Polyamid-, Polyacrylnitril- und Polyesterfasern. F r ö h l i c h H. G.), Z. ges. Textilind, 1955, **57**, № 11, 592—594 (нем.)

Обзор по теории крашения указанных волокон. Библ. 28 назв. Н. С.

26854. Исследования по крашению гидрофобных волокон. В и к к е р с т а ф ф (Recherches sur la teinture des fibres hydrophobes. Vickerstaff T.), Rev. text., 1955, **54**, № 3, 93—97 (франц.)

См. РЖХим, 1955, 50264.

26855. Обзор по крашению новых волокон. Б а к с т е р (Dyeing the newer fibers. B a x t e r G e o r g e L.), Mod. Text. Mag., 1955, **36**, № 5, 50, 52 (англ.)

26856. Крашение текстильных изделий при температурах выше 100°. Ф а у л е р (Das Färben von Textilien bei Temperaturen über 100°. F o w l e r J. A.), Pract. Chem., 1955, **6**, № 9, 253—256 (нем.)

Обзор. Библ. 12 назв. Н. А.

26857. Исследование процесса крашения ацетилцеллюлозного волокна. X. Крашение частично ацетилированных целлюлозных волокон I. Т а н а к а, С э к о (酢酸纖維素人造纖維の染色に關する研究．第10報．部分酢化を受けた纖維素纖維の染色性について．1. 田中隆吉，瀬古一光），纖維學會誌, Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Ind. Japan, 1954, **10**, № 8, 360—363 (япон.; рез. англ.)

Для выяснения влияния характера распределения ацетильных групп в частично ацетилированном волокне (в кристаллич. или аморфных участках волокна) на его способность к окрашиванию были получены два образца частично ацетилированного хлопкового волокна: а) путем частичного ацетилирования целлюлозного волокна, б) путем получения триацетилцеллюлозы и последующего ее частичного омыления. З. Р.

26858. Изучение однотонного крашения смешанных тканей из ацетатного и вискозного волокна. II. Крашение вискозного шелка прямыми красителями. М а ц у д а, А д а т и (アセテート・ビスコース混紡織物同色染の研究．第2報直接染料によるビスコース人絹の染色．松田義朗，足立毅），纖維學會誌, Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Ind. Japan, 1954, **10**, № 10, 495—499 (япон.; рез. англ.)

Вискозное волокно окрашивалось различными прямыми красителями, причем изучалась зависимость между величиной сродства и т-рой крашения. Величина сродства измерялась с помощью спектрофотометра. На основании результатов исследования была проведена классификация красителей, причем она оказалась более сложной, чем в случае ацетатных красителей. Величина сродства большинства прямых красителей не зависит от т-ры крашения, вследствие чего смешанные ткани следует окрашивать при высокой т-ре (~90°) по однованному способу. Часть I см. РЖХим, 1956, 10858. О. С.

26859. Об окрашиваемости изделий из синтетических волокон. М у л л е р (Sulle proprietà tessili e tintoriali delle fibre interamente sintetiche. M u l l e r L u d w i g W.), Fabre e colori, 1954, **4**, № 8, 299—303 (итал.)

Описываются свойства синтетич. волокон перлон и найлон. Для получения высококачественных трикотажных изделий из волокна перлон необходим тщательный контроль качества волокна, термофиксация изделий до окраски (обработка 2—5 мин. насыщ. паром при 122—140° и давл. 2—3*ат*), тщательная отмывка и правильный подбор красителей. Все полиамидные волокна хорошо окрашиваются дисперсными красителями типа перлитон; однородность окрашивания зависит от т-ры крашения (для волокна перлон 70°, для волокна найлон — ниже). Красители типа виалон хорошо окрашивают волокно и пряжу, но при окраске ткани могут дать полосатость. Для окраски изделий, изготовленных из волокна перлон или из смеси его с хлопком и вискозным волокном, применимы индантреновые красители (т-ра ванны 70—95°), устойчивые к действию света, к кипячению с содой и к морской воде. З. Б.

26860. Крашение смешанных изделий, содержащих волокно орлон 42. Ш т е р н (Beitrag zum Färben von Fasermischungen mit «Orlon 42». S t e r n H.), SVF Fachorgan Textilveredlung, 1955, **10**, № 4, 168—172 (нем.)

Для крашения полиакриловых волокон рекомендуются красители (К) для ацетатного волокна, спец. основные К, напр. «деорлин» (ЦИБА), «астразон»(Байер), «севрон» (Дюпон) и кислотные для шерсти, окрашивающие эти волокна в присутствии Cu^{+}. Основные К «деорлин» имеют преимущества в отношении простоты крашения, хорошей светопрочности и очень хорошей прочности окрасок к мокрым обработкам. В определенных условиях они не закрашивают шерсть, хлопок и найлон. Для смешанных изделий эти волокна, а также полиакриловые красились ранее раздельно до смешения. Применяя К «деорлин», смесь орлона с шерстью можно окрасить в одной ванне: сначала шерсть окрашивают плохо ровняющими кислотными К, а потом орлон окрашивают К «деорлин». Для крашения смеси орлона с найлоном применяют аналогичные способы крашения, но, кроме того, применяют К для ацетатного шелка, которые при 70—80° окрашивают найлон, оставляя незакрашенным орлон. Смесь орлона с целлюлозными волокнами можно красить смесью прямых К и К для ацетатного волокна; кроме того, можно сначала окрасить орлон основными К, а во второй ванне — целлюлозные волокна прямыми К. Н. С.

26861. Способ крашения волькрилона. Х ю н х е н (Ein Beitrag zur Wollkrylonfärberei. H ü n c h e n E h r h a r t), Textil- und Faserstofftechnik, 1954, **4**, № 1, 19 (нем.)

Очень низкая способность к набуханию и сплошная поверхность полиакрилонитрильных волокон создает значительные трудности при их крашении. Положительные результаты были получены в результате предварительной обработки этого волокна катионактивными в-вами для улучшения прочности к мокрым обработкам окрасок прямыми красителями. После удаления с материала избытка обрабатывающего в-ва достигается глубокое окрашивание ткани при нормальных условиях крашения. Так, напр., окрашиваемый материал предварительно промывается при 70° р-ром мелавина В (1 *г/л*), затем обрабатывается 30 мин. препаратом вофафикс-LA (15 *г/л*) при 60° и окрашивается при добавлении обычных диспергаторов и при постепенном повышении т-ры от 30° до т-ры кипения Хорошие результаты получены при использовании следующих красителей: колумбия коричневый М, колумбия прочно красный F, колумбия черный G. А. Р.

26862. Крашение терилена и дакрона. Э й з е л е, Ф е д е р к и л ь (Das Färben von «Terylene» bzw. «Dacron». E i s e l e J., F e d e r k i e l W.), SVF Fachorgan Textilveredlung, 1954, **9**, № 9, 448—454 (нем.)

Обзор методов крашения полиэфирных волокон (терилен, дакрон) целлитоновыми, кубовыми, нерастворимыми азокрасителями, образующимися на волокне, и пигментами. Библ. 16 назв. Л. Б.

26863. Принципы непрерывного крашения. Маршалл, Спик (Les principes de la teinture à la continue. Marshall W. J., Speke R.W.) Teintex, 1954, **19**, № 7, 521, 523—524, 527, 529—530, 533, 535 (франц.)

Непрерывное крашение кубовыми красителями плюсовочно-запарным способом или с применением расплавленного металла дает возможность более рационально использовать хим. материалы и получать стандартную окраску. Приведен перечень 3 групп красителей, распределенных по интенсивности «схождения» (потерь) в проявительную ванну. Рекомендуется максим. отжим в суспензионной плюсовке и минимальный — в проявительной, а также промежуточная сушка. Щелочность р-ра гидросульфита и NaOH контролируется кондуктометрич. способом. Выведена зависимость между скоростью питания ванны v, ее рабочим объемом V, рабочей и начальной конц-иями C_t и C_0 и субстантивностью красителя x: $C_t / C_0 = x^{-1} [1 + (x - 1) \exp(- v \cdot x \cdot t / V)]$, где t — время. Оптимальная фиксация красителей в атмосфере насыщ. пара (не содержащего воздуха) при 102—104° происходит для кубовых красителей за 15—30 сек., сернистых 45—60 сек., прямых 3—4 мин. В расплавленном металле не происходит достаточной фиксации за краткостью времени обработки. Скорость фиксации связана со скоростью восстановления красителей. Л. Б.

26864. Влияние повышенной температуры на процесс крашения кубовыми красителями Фокс (The influence of temperature on vat-dye application. Fox M. R.), Amer. Dyestuff Reporter, 1954, **43**, № 24, 785—787, 796 (англ.)

Обзор работ по применению повышенных т-р в крашении и печатании текстильных материалов кубовыми красителями, в том числе работ по крашению пряжи в паковках и синтезу новых термоустойчивых красителей. Библ. 8 назв. Л. Б.

26865. Оборудование для крашения и мокрой отделки смешанных тканей, содержащих синтетические волокна. Часть II. Криган (Machinery for the dyeing and wet finishing of synthetic blends. Part II. Creegan Harry F.), Text. Age, 1954, **18**, № 4, 62—65 (англ.)

Рассмотрены особенности конструкций современных машин для непрерывного крашения — плюсовки, машины Вильямса и сходной с нею машины Стимера. Часть I см. РЖХим, 1955, 24831. В. Ш.

26866. Устойчивые аппреты. Прадон (Les apprêts permanents. Pradon A.), Rev. text, 1955, **54**, № 6, 319—325 (франц.)

Обзор термопластич. или термореактивных смол, придающих текстильным материалам несминаемость, безусадочность, огнестойкость и непромокаемость. Приведены рецептура и способы применения для этих целей продуктов различных фирм. Библ. 20 назв. О. С.

26867. Применение синтетических смол в текстильной промышленности. Эмульсии полимеров для отделки тканей. Сбролли (Le resine sintetiche nell' industria tessile. Emulsioni di polimeri per finiture. Sbrolli P. L.), Materie plastiche, 1954, **20**, № 8, 607—611 (итал.)

Дан обзор различных типов смол (поливинилацетаты, полистиролы, сополимеры винилхлорида, винилиденхлорида, акрилатов, акрилонитрила, бутадиена и стирола), приведены данные по их свойствам и применению в текстильной пром-сти. Рассмотрены требования, предъявляемые к эмульсиям и пленкам из синтетич. смол (стойкость, гибкость, прочность и т. д.). З. Б.

26868. Улучшение свойств текстильных волокон обработкой смолами I. Устойчивость раствора мочевиноформальдегидной смолы в присутствии различных катализаторов. Тонами (樹脂加工による繊維の改善に關する研究. 第1報. 種々の觸媒の存在における尿素ホルムアルデヒド樹脂液の安定性について. 礪波宏明), 纖維學會誌, Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Ind., Japan, 1955, **11**, № 3, 135—140 (япон.; рез. англ.)

Раствор диметилолмочевины (14%-ный) при стоянии в течение 8 час. при 33° изменяется в присутствии $(NH_4)_2HPO_4$, NH_4Cl и NH_4CNS, применяемых в качестве катализаторов. Наблюдается понижение pH, ускорение образования метиленовых мостиков и выделение свободного CH_2O. При добавлении в качестве катализаторов солянокислых диметиланилина и пиридина и, особенно, катализатора АС р-р является устойчивым. Н. С.

26869. Несминаемая отделка целлюлозных тканей. Кук (Wrinkle-resistant finish for cellulosic fabrics. Cooke T. F.), Amer. Dyestuff Reporter, 1954, **43**, № 26, P891 — P896 (англ.)

Описан способ получения несминаемой отделки целлюлозных тканей меламиноформальдегидными смолами (I) с применением нового ускорителя аэротекс MX. Ускоритель улучшает несминаемость ткани, уменьшает потерю крепости на растяжение, а также пожелтение волокна при белении, увеличивает устойчивость плюсовочной ванны, устраняет неприятный запах, уменьшает переход красителя в плюсовочную ванну с тканей, окрашенных прямыми красителями. Спектрофотометрич. изучение в ИК-свете целлофановых пленок, обработанных I, показало, что I вступают в хим. р-цию с целлюлозой, благодаря чему и увеличивается эластичность волокон, а следовательно и ткани. О. С.

26870. Реакция между шерстью и хлористым сульфурилом в присутствии спиртов. Фарнуэрт (The reaction between wool and sulphuryl chloride in the presence of alcohols. Farnworth A. J.), Austral. J. Appl. Sci., 1955, **6**, № 2, 230—243 (англ.)

Для снижения усадки шерсти наиболее приемлемы методы, вызывающие хим. изменение волокон, т. е. разрыв дисульфидных связей. В одном из таких методов применяют р-р хлористого сульфурила (I) в уайт-спирте или в CCl_4. Изучен механизм взаимодействия шерсти с I. Скорость и степень взаимодействия между шерстью и I сильно увеличивается с добавлением небольших кол-в алифатич. спиртов. Удовлетворительная степень снижения усадки получается при указанной обработке в течение 2—5 мин. при комнатной т-ре. Считается, что спирты реагируют с I, образуя HCl, который гидролизует пептидные цепи. Полагают, что I снижает усадку шерсти благодаря окислению цистина и гидролизу пептидных цепей. А. С.

26871. Устойчивость против моли смесок шерсти с синтетическими волокнами. Карр (Moth-proofing for wool-synthetic blends. Karr Norman), Mod. Text. Mag., 1955, **36**, № 7, 49—50 (англ.)

Смески шерсти и искусств. волокон сильно повреждаются личинками моли и музейного жука (*Anthrenus museorum*). Сильнее всего повреждение наблюдается в смесках с содержанием 10—40% штапельного волокна. Лабор. исследования показывают, что личинки привлекаются пятнами от пищи, кератином и витамином В, находящимся в местах, загрязненных пóтом. Обработка шерсти препаратом митин (3%) во время крашения придает полную устойчивость против моли чистошерстяным и смешанным тканям. Препараты ДДТ дают такой же, но нестойкий эффект. А. С.

26872. Изучение устойчивости к погоде хлопчатобумажных тканей, содержащих неорганические со-

единения. Часть I. Окись хрома и медь в виде неорганических и органических соединений. Р о з, Б е й л и (A study of the weathering characteristics of cotton fabrics containing inorganic compounds. Part I: Chromic oxide and copper in inorganic and organic forms. R o s e G. R. F., B a y l e y C. H.), Text. Res. J., 1954, **24**, № 9, 792—802 (англ.)

Исследована устойчивость к погоде отбеленных и неотбеленных тканей, обработанных окислами хрома и железа, карбонатом меди как в отдельности, так и в смесях; окислами хрома и железа с последующей обработкой нафтенатом меди, 8-оксихинолинолятом меди и медной солью дегидроабиетиламина; окислами хрома и 8-оксихинолинолятом меди. Найдено, что эффективность солей хрома увеличивается, когда они применяются в смеси с солями Fe. Максим. защиту волокна (наименьшую потерю разрывной крепости и наибольшую вязкость медноаммиачных р-ров) дает смесь ~0,6% Cr_2O_3 и ~1% Fe_2O_3 (от веса волокна). Однако эта обработка не защищает ткани от гниения. Применение для одновременной защиты от действия света и микроорганизмов неорганич. солей Cu или даже сильно действующих органич. Cu-содержащих фунгицидов не дало желательного результата, так как первые вымываются атмосферными осадками, а вторые гидролизуются и переходят в растворимые неорганич. соединения Cu. Найдено, что хорошую защиту против действия погоды дает обработка смесью $CuCO_3$ (0,6% и 1,2%) и Cr_2O_3 в тех же конц-иях. Потеря Cu в присутствии Cr_2O_3 уменьшается в 3 раза. Лучший эффект получается при соотношении Cr_2O_3 и CuO 1 : 1, повидимому, за счет образования соединения, имеющего состав хромита Cu. Несколько меньшую защиту дает обработка Cr_2O_3 с последующей обработкой Cu-содержащими органич. фунгицидами. О. С.

26873. **Эфироцеллюлозные загустители печатных красок. Ш и х е р М. Г., Р ы б к и н а Л. Я., Г о р ш к о в П. В.,** Текстильная пром-сть, 1954, № 12, 28—31

В качестве загустителей, заменяющих собой крахмал, были апробированы три водорастворимых эфира целлюлозы: метилцеллюлоза, оксиэтиловый эфир целлюлозы и натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы. Установлено, что эти загустки легко смываются с ткани и что краски, приготовленные из них, весьма устойчивы. Свойства р-ров эфиров целлюлозы указывают на возможность применения их почти для всех печатных красок, при этом они не только заменяют крахмал, но и являются более ценными для этой цели продуктами. Они должны применяться в наиболее ответственных случаях (сложные рисунки, бесчехловая печать, печатание тканей из штапельного волокна). А. Л.

26874. **Изучение шлихты для текстильных изделий. I. Влияние некоторых фосфатов на крахмальную шлихту. Б э к к у** （纖維用糊劑に關する研究. 第1報. 澱粉糊液に對する燐酸鹽の影響について. 別宮不二雄）, 纖維學會誌, Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Ind., Japan, 1955, **11**, № 3, 148—154 (япон.; рез. англ.)

Добавление небольших кол-в $Na_4P_2O_7$ и $Na_6P_4O_{13}$ к шлихте из крахмала (I) улучшает эффект шлихтования. Это влияние является общим для всех полифосфатов. Вязкость шлихты из I резко падает и становится более устойчивой при добавлении указанных фосфатов. Это можно объяснить диспергированием мицелл I и получением однородной суспензии частиц I, обусловленным электрич. отталкиванием фосфатов, которые соединяются с этими частицами побочными силами. Улучшение шлихтующего действия было также установлено изучением адгезии и некоторых физ. свойств пленок из крахмальной шлихты, а также увеличением предела прочности при растяжении и сопротивления истиранию шлихтованной пряжи. При добавлении фосфатов шлихта из I легко образует прозрачную и гибкую пленку. Предполагают, что эта модификация I обладает однородной ориентацией молекул и образует сетчатую структуру, связанную мостиками из молекул фосфата. О. С.

26875. **О графическом представлении цвета. Р а у т и а н Г. Н., С п е р а н с к а я Н. М.,** Текстильная пром-сть, 1955, № 5, 34—38

Краткий обзор принципов графич. изображения и измерения цвета. Л. Б.

26876. **Определение прочности окрасок. Б р э д л и** (Testing fastness properties. B r a d l e y F. W.), Dyer, 1954, **111**, № 3, 181—183 (англ.)

Лекция о подготовке Международного стандартного метода определения светопрочности окрасок. Л. Б.

26877 К. **Приборы для определения качества лубяного сырья. А в е р и н ц е в а В. И., Б о р щ о в а Е. П., И в а н о в а - Ч е н ц о в а А. П., С у щ е в с к и й Г. Б.,** М., Гизлегпром, 1954, 112 стр. с илл., 2 л. черт., 2 р. 85 к.

26878 П. **Процесс удаления минерального масла с растительных волокон. О л и в е р** (Process of removing mineral oil from vegetable fibres. O l i v e r R. R.) [Lockport Cotton Batting Co.]. Англ. пат. 704460, 24.02.54 [Dyer, 1954, **111**, № 9, 659 (англ.)]

Для освобождения хлопкового волокна от минер. масла, которым оно было загрязнено при прядении, предложен процесс, в котором масло улетучивается с волокна, а для предотвращения повреждения волокна от действия высокой т-ры применяется вода. Таким путем минер. масла могут быть удалены с растительных волокон в процессе придания им огнестойкости. Н. С.

26879 П. **Состав для отделки искусственного шелка или штапельного волокна. А р и т а** (Finishing bath for rayon or staple fiber. A r i t a S u s u m u, e t a l) [Kurashiki Rayon Co.]. Япон. пат. 5617, 30.10.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 16, 9705 (англ.)]

Предложен состав, содержащий органич. к-ту или ее водорастворимую соль или их смесь, применение которого позволяет исключить одну или несколько из следующих операций: беление, промывку после беления, промывку к-той и последующую промывку водой. Н. С.

26880 П. **Отбеливание растительных волокон** (Bleaching vegetable fibres) [Soc. An. Geeraert Matthys Freres]. Австрал. пат. 157395, 22.07.54

Процесс отбеливания нитей из растительных волокон состоит в том, что обычная операция отваривания или обесклеивания осуществляются погружением нитей в ванну с алкиларилсульфонатом. Н. С.

26881 П. **Оптически отбеливающие вещества** (Agents de blanchiment optique) [Cassella Farbwerke Mainkur]. Франц. пат. 1073917, 30.09.54 [Teintex, 1955, **20**, № 5, 394 (франц.)]

Способ оптич. отбеливания состоит в том, что отбеливаемые материалы, напр. текстильные, бумагу, мыла и т. д., обрабатывают обычными оптически отбеливающими в-вами в присутствии аминокарбоновых к-т, содержащих несколько карбоксильных групп на 1 атом N, напр. антранил-N-диуксусной или этилдиамин-N, N′-тетрауксусной к-ты, или их водорастворимых солей. О. С.

26882 П. **Крашение текстильных материалов. Б е с т - Г о р д о н** (Dyeing of textile materials. B e s t - G o r d o n H. M.) [Courtaulds Ltd]. Англ. пат. 724199, 16.02.55 [Summary Curr. Liter. Brit. Cotton. Ind. Res. Assoc., 1955, **35**, № 12, 455 (англ.)]

Гидрофобные текстильные материалы (напр., пряжа

из ацетатного волокна и терилена) легко окрашиваются прямыми и кислотными красителями при добавлении в красильную ванну кислого р-ра продукта взаимодействия цианамида и формальдегида. Н. С.

26883 П. Крашение винилона. Ивасаки, Арата (Dyeing of vinylon. Iwasaki Shinichiro, Arata Makoto). Япон. пат. 5398, 19.10.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 19, 11804 (англ.)]

Винилоновое волокно сначала обрабатывают водн. р-ром ацетализированного соединения (I) или эфира (II), I или II и спиртом или в-вами, имеющими аналогичное мол. преломление, затем окрашивают р-ром красителя в смеси спирта и эфира или спирта и ацеталя. О. С.

26884 П. Способ крашения пряжи, тканей и других изделий из полимеров и сополимеров акрилонитрила. Соммар (Procédé de teinture de fils, tissus et autres structures comprenant des polymères et copolymères d'acrylonitrile. Sòmmar Helen G.) [The Schemstrand Corp.]. Франц. пат. 1052981, 29.01.54 [Teintex, 1954, **19**, № 10, 797 (франц.)]

Способ крашения волокна и изделий из сополимеров 80—98% акрилонитрила и 2—20% третичного гетероциклич. амина, содержащего группу винила, напр. винилпиридина или 1-винилимидазола. Способ состоит в том, что изделие красится в ванне, содержащей кислотный краситель и 1—10% (от веса изделия) азотной к-ты. А. Л.

26885 П. Крашение основным красителем. Усами (Dyeing with a basic dye. Usami Eizo). Япон. пат. 2184, 18.05.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 8, 4853 (англ.)]

Животные или растительные волокна нагревают 1 час в р-ре, содержащем 10 *г/л* метиленового голубого и 10 *г/л* лед. CH_3COOH, и затем погружают на 1 час в р-р, полученный смешением 23 *г* Na_2WO_4 в 500 *мл* воды и 2,8 *г* Na_3PO_4 в 100 *мл* воды, к которой добавлена H_2SO_4 до pH 3. $Na_3PMo_{12}O_{40}$ является протравой для основного красителя. О. С.

26886 П. Способ получения прочных окрасок и набивок (Procédé d'obtention de teintures et impressions solides) [Sandoz Soc. An.]. Франц. пат. 1074547, 6.10.54 [Teintex, 1955, **20**, № 5, 394 (франц.)]

Улучшение прочности окрасок и набивок к свету и стирке достигают: 1) обработкой волокна во время или после крашения или печатания в щел. среде растворимым комплексом многовалентного металла с низким атомным весом (напр. Cu, Cr, Ni, Co и Mn) и аммиака, моноаминов или оксикислот, напр., гликолевой или винной; 2) обработкой волокон после крашения или печатания водорастворимыми продуктами конденсации, солями или металлсодержащими комплексами этих продуктов конденсации, получаемых нагреванием ди- или триалкиленполиамина (алкиленовый остаток которых содержит 2 или 3 атома C) с цианамидом или одним из его полимеров. О. С.

26887 П. Способ кубового крашения металлсодержащими фталоцианинами или порфинами. Мюлбауэр, Пфицнер (Verfahren zur Erzeugung von Küpenfärbungen mit metallhaltigen Phthalocyaninen oder Porphinen. Mühlbauer Fritz, Pfitzner Helmut) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 903928, 11.02.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 30, 6837—6838 (нем.)]

Патентуется способ кубового крашения не имеющими гидрофильных групп металлсодержащими фталоцианинами или порфинами, которые могут содержать металл различной валентности или присоединять амины или спирты. Перевод в куб проводят в присутствии водорастворимых органич. в-в (спирты, амины, кетоны, аминоспирты, карбоновые и сульфокислоты, их амиды и водорастворимые соли) и красят полученным кубом растительные волокна. При этом исключено применение пат. ФРГ 898147 (см. РЖХим, 1955, 56521). Д. И.

26888 П. Крашение смешанных текстильных материалов. Круг (Colouration of mixed textile materials. Krug P.) [Hardman and Holden, Ltd]. Англ. пат. 711154, 23.06.54 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1954, **70**, № 9, 424 (англ.)]

Смесь кубовых красителей, лейкоэфиров кубовых красителей и двуокиси тиомочевины нагревается до 100°, а затем окисляется. Нагревание до 100° не влияет на лейкоэфир кубового красителя, но обусловливает восстановле не кубового красителя непосредственно в лейкокислоту, которая сорбируется эфиром целлюлозы. Если кубовый краситель и краситель, из которого получен лейкоэфир, одинакового цвета, то образуется однородная прочная окраска или набивка, если же они различных цветов, то получается двухцветный эффект. З. П.

26889 П. Крашение кубовыми красителями синтетических волокон из поливинилового спирта или их смесей с целлюлозными волокнами. Танабе (Dyeing of polyvinyl alcohol-type synthetic fiber or its mixture with cellulose fiber with vat dyes. Tanabe Kenichi) [Kurashiki Rayon Co.]. Япон. пат. 2188, 2189, 18.05.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 8, 4853 (англ.)]

По пат. 2188, волокна из поливинилового спирта или их смеси с целлюлозными волокнами погружают в суспензию кубового красителя, содержащую диспергирующие в-ва, напр. фенол, «моноген», клей или ализариновое масло, и затем проявляют добавлением щел. восстановителя. По пат. 2189, указанный выше способ применяют для крашения сернистыми красителями. О. С.

26890 П. Крашение с помощью индиго. Маэсиро (Dyeing with indigo. Maeshiro Olimori). Япон. пат. 2192, 18.05.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 8, 3853 (англ.)]

Ткань погружают в восстановленный щел. р-р индиго и затем в р-р протравы, содержащей $Fe_2(SO_4)_3$. Процесс повторяют еще раз, затем ткань кипятят в ванне, содержащей индиго, щел. восстановитель и $FeSO_4$, промывают водой, кипятят в разб. уксусной к-те, промывают водой и сушат. О. С.

26891 П. Крашение синтетических волокон из поливинилового спирта нафтоловым красителем. Танабе (Dyeing of polyvinyl alcohol-type synthetic fiber with naphthol dye. Tanabe Kenichi) [Kurashiki Rayon Co.]. Япон. пат. 2185, 2186, 18.05.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 8, 4853 (англ.)]

По пат. 2185, волокно погружают в щел. р-р нафтолового и основного красителей, проявляют их погружением в водн. р-р $NaNO_2$ или Na_2SO_3, содержащий более 4 *экв* свободной минер. к-ты. По пат. 2186, синтетич. поливиниловые волокна или их смеси с целлюлозными волокнами окрашивают вышеуказанными красителями, проявляют в ванне, содержащей HNO_2 или в ванне, содержащей $CuSO_4$, $K_2Cr_2O_7$ или CH_2O и затем обрабатывают в щел. мыльной ванне. О. С.

26892 П. Способ получения прочных окрасок и набивок (Procédé d'obtention de teintes et d'impressions solides) [Naphtol-Chemie Offenbach]. Франц. пат. 1073738, 28.09.54 [Teintex, 1955, **20**, № 5, 294 (франц.)]

Для получения прочных окрасок и набивок цвета бордо или алого на хлопчатобумажном волокне сочетают диазотированный 4-амино-3'-нитро-2,5-диметокси-1,1'-азобензол и (или) 4-амино-4'-нитро-2,5-диметокси-1,1'-азобензол с 1-ацетиламино-2,5-диметилбензолом. О. С.

26893 П. Эмульсия для печатания или крашения тканей и способ ее получения. Кассел (Emulsion zum Bedrucken bzw. Färben von Geweben und Verfahren zu ihrer Herstellung. Cassel Norman Sydney) [Interchemical Corp.]. Пат. ФРГ 909205, 15.04.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 41, 9397 (нем.)]

Эмульсия для крашения или печатания тканей состоит из воды, пигментированного р-ра смолы и летучего р-рителя, в котором растворен эмульгатор для получения устойчивой эмульсии. Напр., получают лак смешением (в вес. ч.) 20 алкидной смолы (50%-ного р-ра в толуоле), 8 эфирного масла сосновых игл и 28 гидрированного нефтяного бензина. В полученном лаке эмульгируют 20 вес. ч. 16,5%-ной водн. пасты литозол синего GL и 24 ч. воды. Смола представляет собой полиглицеринфталат, модифицированный 33% жирных к-т масла соевых бобов. З. П.

26894 П. Способ непрерывного крашения и печатания материалов из целлюлозных волокон. Стрек (Verfahren zum kontinuierlichen Färben und Drucken von Cellulosefaserstoffen. Streck Clemens) [General Aniline and Film Corp.]. Пат. ФРГ 909451, 22.04.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 37, 8449 (нем.)]

Процесс заключается в пропитывании материала водн. р-ром азосоставляющей, представляющей собой комплексное соединение металла с ат. в. 58—64 (напр., меди) и *о*-карбокси- или *о*-оксиарилазорезорцина (напр., 5-хлор-2-оксифенилазорезорцина), которая затем сочетается с солью ароматич. диазония. После образования азокрасителя материал обрабатывается р-ром к-ты с $pH \leqslant 2$ (содержащим, однако, $\leqslant 1\%$ минер. к-ты) для связывания катиона красителя, затем к-та удаляется с материала. З. П.

26895 П. Печатание совместно с крашением нерастворимыми азокрасителями. Сато (Dye printing in the process of dyeing with insoluble azo dyes. Sato Hiromu). Япон. пат. 2196, 18.05.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 8, 4853 (англ.)]

Ткань погружают в ванну, содержащую нерастворимый азокраситель, сушат, печатают пастой, содержащей проявитель и резерв, и затем ненапечатанные места окрашивают приливанием красителя. О. С.

26896 П. Совместное крашение и печатание печатными красками, устойчивыми к нагреванию и закрашиванию набивок. Аояма (Print dyeing with a heat- and dye-resistant paste. Aoyama Tametaro). Япон. пат. 2195, 18.05.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 8, 4853 (англ.)]

Набивку ткани производят печатной краской, состоящей из метилцеллюлозы, *о*-$HOC_6H_4CO_2H$, водорастворимой смолы, прямого желтого или кислотного желтого красителя; после сушки ткань нагревают в кипящей воде. Затем ее красят в ванне, содержащей темнокрасный краситель, вследствие чего отпадает необходимость в печатании последним. О. С.

26897 П. Способ и печатная краска для набивки тканей. Бенер (Verfahren und Druckpaste zum Bedrucken von Geweben. Bener Christian). Пат. ФРГ 887638, 24.08.53 [Textil-Praxis, 1954, **9**, № 3, 298 (нем.)]

При набивке тканей пигментами в качестве фиксирующего в-ва применяют не растворимую и не набухающую в воде винилбутиральную смолу в виде водн. эмульсии. После набивки ткань обрабатывают в-вами, способствующими набуханию. О. С.

26898 П. Препараты для набивки текстильных материалов кубовыми красителями (Préparations à base de colorants de cuve pour l'impression textile,) [Cassella Farbwerke Mainkur A.-G.]. Франц. пат. 1078000, 15.11.54 [Teintex, 1955, **20**, № 6, 495 (франц.)]

Для улучшения прочности набивок кубовыми красителями в печатные краски вводят продукты конденсации альдегидов, напр. формальдегида, с соединениями, содержащими не менее одной группировки $-N = C(-N =)_2$, или легко в них превращающимися на волокне, напр. дициандиамидом, гуанидином, ацетогуанамином, бигуанидом или меламином. О. С.

26899 П. Применение сополимеров акрилатов в печатании текстильных изделий. Граулих, Беккер, Байер (Textile printing with acrylate copolymers. Graulich Wilhelm, Becker Wilhelm, Bayer Otto) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. США 2678924, 18.05.54

Водная паста для печати состоит из эмульсии сополимера по крайней мере одного из следующих соединений: алкилакрилатов, алкилметакрилатов, содержащих в алкиле не более 4 атомов С, винилхлорида или винилиденхлорида и в меньшем кол-ве по крайней мере одного из соединений группы бутадиена, метилбутадиена, хлорбутадиена, акрилонитрила, этиленгликольдиакрилата и триметилолпропанди- или триакрилата. Паста содержит также гексагидро-1, 3, 5-триакрилил-*симм*-триазин, 1,2-этиленгликольдиакрилат или этилендиакриламид. З. П.

26900 П. Способ многокрасочной печати сетчатыми шаблонами, в особенности на текстильных материалах. Кеспер (Verfahren zur Herstellung von mehrfarbigen Filmdrucken, insbesondere auf Testilien. Kesper Hans-Ulrich). Пат. ФРГ 896296, 12.11.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 41, 9397 (нем.)]

Способ многокрасочной печати с помощью сетчатых шаблонов характеризуется тем, что печатаемый рисунок разделяется на ряд вспомогательных рисунков, соответствующих трем основным цветам (красному, синему и желтому) и их градациям (светлый, средний, темный тон). Из проволочной или шелковой сетки с 5—10 000 *меш/см*² готовят сетчатые шаблоны, причем для закрепления светочувствительного слоя наносят тонкий слой лака. Печатают красителями, соответствующими по чистоте красителям для фотографич. фильтров. Л. Б.

26901 П. Печатание текстильных материалов из белковых волокон и волокон из эфиров целлюлозы. Круг (Colouration of protein and cellulose ester textile materials. Krug P.) [Hardman and Holden, Ltd]. Англ. пат. 719089, 24.11.54 [Brit. Rayon and Silk J., 1955, **31**, № 369, 88 (англ.)]

Способ вытравного печатания изделий из ацетатного волокна, шерсти, шелка или регенерированных белковых волокон состоит в том, что предварительно окрашенную вытравляющимся красителем ткань печатают нещел. краской, содержащей кислый восстановитель (двуокись тиомочевины), загуститель и цинковую соль к-ты, не вытравляющей краситель. Ткань затем запаривают при 100°. Напр., при вытравном печатании изделия из ацетатного волокна, окрашенного серизоль рубиновым 3BD, печатная краска содержит 50 *г* двуокиси тиомочевины, 100 *г* тиоцианата цинка, 150 *г* воды, 700 *г* декстрина. После печатания и сушки горячим воздухом ткань запаривают 5—8 мин. Эффективность двуокиси тиомочевины повышается в присутствии цинковой соли и при применении насыщ. пара. Вместо тиоцианата цинка можно применять сульфат или ацетат цинка. В качестве белого пигмента применяется двуокись титана, но не окись цинка. Е. Т.

26902 П. Улучшенная эмульсия для отделки. Хорн, Патт (Perfectionnements aux emulsions. Horn Robert S., Jr, Patt Roscoe F.) [Hans C. Bick Inc.]. Франц. пат. 1070592, 29.07.54 [Teintex, 1955, **20**, № 4, 315 (франц.)]

Для отделки полиамидных тканей предлагается водн. эмульсия, содержащая N-алкоксиалкильное производное найлона, растворимое в спирте, неионогенный эмульгатор и эфир углевода, напр., октоацетат саха-

розы. Эти в-ва диспергированы в смеси спирта с водой. Кол-ва эмульгатора, производного полиамида и эфира сахарозы в эмульсии примерно равны. После отделки обработанные ткани поглощают больше влаги и более приятны на ощупь. А. П.

26903 П. Состав для обработки тканей и способ его изготовления. Хилл (Fabric-treating composition and method of preparation. Hill Joseph R.) [S. C. Johnson and Son, Inc.]. Канад. пат. 504994, 10.08.54

Состав для обработки тканей содержит 1—25 вес. % воска или парафина, 5—100% от веса воска водорастворимой соли многовалентного металла, напр. ацетата или формиата алюминия (при применении парафина), 0,5—25 вес. % защитного коллоида, напр. поливинилового спирта (при применении парафина), сырой крахмал (I) и воду. Кол-во I составляет 50—98% от веса сухих в-в смеси. Для приготовления состава защитный коллоид диспергируется в воде при т-ре не ниже 50°, после чего добавляется соль многовалентного металла и парафин. Смесь размешивается для диспергирования парафина. К I добавляется вода в кол-ве, достаточном для образования пасты, но не допускающем набухания I. Паста I смешив. с парафинсодерж. смесью и добавляется такое кол-во воды, чтобы I был равномерно распределен в водн. среде. З. П.

26904 П. Азотсодержащее соединение фосфора, придающее огнестойкость (Nitrogen-phosphorus fire-resisting composition) [Monsanto Chemical Co.]. Австрал. пат. 158328, 2.09.54

Патентуется водорастворимый продукт щел. конденсации хлорокиси фосфора и аммиака, имеющий мол. вес в пределах 180—300, а также процесс получения этого продукта и текстильные материалы, обработанные им. Н. С.

26905 П. Обработка текстильных материалов с целью придания им несмываемой отделки и других улучшенных свойств. Хопли, Лейн (Treatment of textile materials to give a permanent «finish» and other improved properties. Hopley Melvyn, Lane Edward S.) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Канад. пат. 499017, 5.01.54

Процесс придания водоотталкивающих свойств текстильным материалам состоит в пропитке этих материалов водн. р-ром или суспензией соли четвертичного аммониевого основания с большим мол. весом, содержащей четвертичную группу, распадающуюся при нагревании (напр., хлористый стеарамидометилпиридиний), и не более 5 вес. % спирта или фенола, содержащего более 6 атомов С (напр., 2-этилгексанола). Пропитанный материал нагревают до т-ры выше 100°, соответствующей т-ре разложения соли. Процесс можно проводить с промежуточной сушкой пропитанного материала при 25—40°. Для одновременного придания водоотталкивающих свойств и несминаемости ткань дополнительно к указанной обработке обрабатывают отдельно соединениями типа продуктов конденсации формальдегида с фенолами, мочевиной или ее производными. Н. С.

26906 П. Обработка волокон, придающая им водонепроницаемость. Цукада, Цудзи (Water-resistant treatment of fibers. Tsukada Tominchi, Tsuji Yuji) [Tkyo Shibaura Electric Co.]. Япон. пат. 1948, 6.05.53 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 8, 4856 (англ.)]

Текстильный материал погружают в 2,5%-ный р-р силиконовой смолы в C_6H_6, содержащий 0,2% этилата алюминия, и затем сушат. О. С.

26907 П. Образование поверхностных пленок на волокнах, применяемых для получения пряжи (Éléments d'étirage de fibres employés dans le filage de matières textiles) [Angus G. And Co. Ltd]. Франц. пат. 1023842, 1.04.53 [Bull. Inst. text. France, 1953, № 41, 157 (франц.)]

Патентуется способ нанесения на волокна поверхностных пленок, предохраняющих их от склеивания и придающих устойчивость к действию масел. Волокна пропускают через смесь растительного клея (50 *г*) и СК (100*г*). Растительный клей должен растворяться или диспергироваться в воде. Сначала растворяют в воде растительный клей и получают пасту, в которую при перемешивании добавляют СК (неопреновый и др.). Соотношение между растительным клеем и каучуком можно изменять в зависимости от природы волокна. В смесь добавляют и другие ингредиенты, напр. ZnO, S, ускорители вулканизации, черную сажу и т. д. П. Ч.

26908 П. Процесс обработки текстильных изделий из синтетических волокон. Мартон (Process for treating synthetic textiles. Martone John Donald) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2689195, 14.09.54

Текстильные изделия из полимеров или сополимеров акрилонитрила до обработки при повышенной т-ре обрабатывают в течение часа кипящим водным р-ром низшей алифатич. карбоновой к-ты, содержащим небольшое кол-во алкилсульфата с длинной алифатич. цепочкой, после чего промывают водой. З. П.

26909 П. Способ обработки тканей растворами крахмала. Якобсен (Method of starching fabrics. Jacobsén Ingvar Valdemar). Пат. США 2693042, 2.11.54

Текстильные изделия обрабатывают р-ром крахмала при одновременном барботировании газа в этом р-ре, что приводит к частичному пропитыванию изделий р-ром. Затем изделия помещают в камеру, где давление повышается до 4,2 *кГ/см*^{2} и где происходит пропитывание изделий р-ром. Ю. П.

26910 П. Мягчители для текстильных изделий. Бродерсен, Кведфлиг (Weichmachungsmittel für Textilien. Brodersen Karl, Quaedvlieg Matthias). Пат. ГДР 3435, 13.04.53

В качестве мягчителей предложены продукты, получаемые при нагревании эфиров алифатич. или ароматич. аминокарбоновых к-т и низкомолекулярных спиртов с синтетич. спиртами, получаемыми присоединением к олефиновым углеводородам окиси углерода и водорода. Напр., получают продукт присоединения окиси углерода и водорода к крекинг-бензину, содержащему олефиновые углеводороды с 11 атомами С и имеющему родановое число 86, который затем восстанавливают с помощью кобальтового катализатора до спирта, содержащего цепочки с 12 атомами С. 20 ч. полученного спирта нагревают в течение 7 час. с 14 ч. хлоргидрата этилового эфира аминоуксусной к-ты при 150—160°. Полученный продукт смешивается с равным кол-вом эмульгатора. Обработка этим составом в кол-ве до 0,05 *г/л* придает текстильным изделиям высокую мягкость. А. П.

26911 П. Способ получения растворимых в холодной воде, солеустойчивых продуктов обработки муки из семян рожкового дерева. Юлихер, Аппельт (Verfahren zur Herstellung von kaltwasserlöslichen, salzbeständigen Umsetzungsprodukten von Johannisbrotkernmehl. Jülicher Wolfgang, Appelt Otto). Пат. ФРГ 896795, 16.11.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 9, 2084 (нем.)]

Муку из семян рожкового дерева этерифицируют галоидозамещенной алифатич. к-той, напр. $ClCH_2$-COOH, в присутствии водн. щелочи и водорастворимого органич. р-рителя, напр. спирта или ацетона. Получают вспомогательные в-ва для текстильной промсти, напр., загуститель для печати, стабилизатор для эмульсий. З. П.

26912 П. Метод снятия электростатических зарядов с текстильных изделий. Райли, Файн (Method of rendering textile resistant to the accumulation of electrostatic charges. Riley A. V., Fine R. de Mott) [Atlas Powder Co.]. Англ. пат. 702089, 6.01.53 [Dyer, 1954, **111**, № 3, 192 (англ.)

Для снятия электростатич. заряда с пряжи применяют обработку ее производными морфолина. Напр., найлоновую пряжу пропитывают в течение 5 мин. 5%-ным водн. р-ром сульфата цетилэтил-N-этилморфолиния, центрифугируют и сушат. Ацетатную пряжу можно обработать сульфатом стеарилметил-N-метилморфолиния, вискозную пряжу — хлористым олеилэтилморфолинием, хлопчатобумажную — хлористым цетилметилморфолинием и шерстяную — хлористым цетилэтилморфолинием. О. С.

26913 П. Установка для регулирования концентрации водородных ионов. Робишо (Hydrogen ion concentration adjustment. Robichaux R. P.). Англ. пат. 692568, 10.06.53 [J. Text. Inst., 1954, **45**, № 4, A255 (англ.)]

Патентуется аппарат для непрерывного регулирования pH жидкости, текущей в вакууме. Добавки к-ты или щелочи производятся автоматически электрич. прибором, записывающим отклонения от заданной величины pH. Указаны применения этого аппарата в текстильном произ-ве. Л. Б.

См. также: 27206, 28037

ЛЕКАРСТВЕННЫЕ ВЕЩЕСТВА. ВИТАМИНЫ. АНТИБИОТИКИ

26914. Молекулярные соединения в содержащих серу препаратах. Найто, Сираи, Ода (サルファ劑の分子化合物に就いて. 內藤多喜夫, 白井秀明, 織田範一), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1953, **73**, № 7, 663—665 (япон.; рез. англ.)

Изучался механизм образования молекулярных соединений между *п*-аминометилсульфонамидом (гомосульфамином) и сульфопрепаратами, напр. сульфатиазолом, сульфадиазином и др. Молекулярные соединения получают в виде кристаллов из подходящих р-рителей, причем растворимость комплексов гораздо выше, чем входящих в их состав исходных сульфопрепаратов. Л. М.

26915. О хранении наркозного эфира. Зигфрид, Ерслов, Шнейдер (Über die Konsevierung von Narkoseäther. Siegfried B., Jerslev E., Schneider R.), Pharmac. acta helv., 1953, **28**, № 5, 149—158 (нем.)

Установлено, что если тщательно хранить наркозный эфир без доступа света, прибавление антиокислителей не дает никаких преимуществ. Л. М.

26916. О некоторых ненасыщенных жирных кислотах, используемых в фармацевтической практике. Поджи, Серки (Di alcuni acidi grassi insaturi di impiego farmaceutico. Poggi Raoul, Serchi Giorgio), Chimica, 1953, **29**, № 12, 345—351 (итал.)

Описано приготовление витагена F и опыты разделения компонентов; получения ундециленовой к-ты и широких фракций к-т, сопутствующих ей при образовании из касторового масла, а также этаноламиновых солей витагена F и ундециленовых к-т. Приведены данные о хим. и хроматографич. анализе полученных продуктов. См. РЖХим, 1955, 50317. Л. М.

26917. Химическое исследование володушки золотистой и володушки козлецеволистной. Дьяконова Л. Н. В кн.: Новые лекарств. растения Сибири, их лечебные препараты и применение, Томск, 1953, 4, 116—123

Показано, что в листьях володушки золотистой находится больше каротина, сапонинов, витамина C и алкалоидов, чем в листьях володушки козлецеволистной. Сапонины и алкалоиды находятся только в листьях, в цветах они отсутствуют. Аскорбиновой к-ты и фитостеринов в листьях меньше, чем в цветах, причем аскорбиновая к-та присутствует только в восстановленной форме. Получен хороший результат при очистке сапонинов от дубильных в-в при помощи уксусноэтилового эфира. Л. Г.

26918. Об офталмологических растворах. Кедвешши, Шимон (A szemészeti oldatokról. Kedvessy György, Simon Gyula), Gyógyszeresz, 1955, **10**, № 5, 90—94 (венг.)

Приведена подробная рецептура и способы приготовления глазных капель разного состава с соблюдением изотоничности р-ров по отношению к слезной жидкости. Г. Ю.

26919. О смываемых мазях-эмульсиях «масло в воде». Сообщение 3. Эмульгаторы в смываемых мазях. Мюнцель, Амман (Beiträge zur Kenntnis der abwaschbare Fett-in-Wasser-Salben. 3. Mitteilung. Die Emulgatoren in abwaschbaren Salben. Münzel K., Ammann R.), Pharmac. acta helv., 1954, **29**, № 1, 1—12 (нем.; рез. франц., англ.)

Обзор и классификация эмульгаторов, применяемых для изготовления смываемых мазей. Библ. 71 назв. Сообщение 2 см. РЖХим, 1955, 1219. И. Г.

26920. Использование меламиноформальдегида в лубках. Спитлер, Бренан, Пейн (The use of melamine formaldehyde in the application of casts. Spittler August W., Brennan John J., Payne John W.), U. S. Armed Forces Med. J., 1953, **4**, № 3, 373—381 (англ.)

Гипсовые повязки, приготовленные с добавкой меламиноформальдегида, лучше противостоят влаге и грязи и значительно прочнее обычных гипсовых. Л. М.

26921. Вакуум-микросублиматы некоторых местных анестетиков и их идентификация. Часть II. Бюхи, Перлиа, Штребель (Vakuummikrosublimate einiger Lokalanästhetica und ihre Identifizierung. II Teil. Büchi J., Perlia X., Strebel A.), Pharmac. acta helv., 1953, **28**, № 4, 109—119 (нем.)

Установлено, что для целого ряда в-в в одинаковых условиях процесса получают сублиматы очень близкой кристаллич. формы, благодаря чему об идентичности этих в-в нельзя судить только по внешнему виду и форме кристаллов сублимата. Для точной идентификации в-ва необходимо прибегать к определению ряда физ. констант и к микрохим. р-циям. Приведены рисунки кристаллов ряда местных анестетиков и результаты их микрохим. р-ций с KJ и KBr, с пикриновой к-той, тринитрорезорцином, хромовокислым K, двухромовокислым K, $KMnO_4$ и $NaClO_4$ и рядом других реагентов. Л. М.

26922. Сравнительное исследование способов определения общего содержания алкалоидов в клубнях и настойках аконита. Аркел, Мейст (Vergelijkend onderzoek over de bepaling van het totale alkaloidegehalte in tubera en tinctura aconiti. Arkel van C. G., Meijst M.), Pharmac. weekbl., 1953, **88**, № 3/4, 46—54 (голл.)

Сравниваются различные фармакопейные методы определения общего содержания алкалоидов в клубнях и настойках аконита и приводятся новые методы. Л. М.

26923. Анализ качества витаминов и исследовательская работа в лабораториях пищевых и лекарствен-

ных веществ. 2. **Кемпбелл** (Vitamin control and research in the food and drug laboratories. 2. Campbell J. A.), Chem. in Canada, 1953, **5**, № 10, 33—35 (англ.)

Сообщение 1 см. РЖХим, 1955, 41491.

26924. Реакция образования Cu_2HgJ_4 и ее применение при исследовании фармакопейных препаратов и объектов судебнохимического исследования. **Павловская Н. А.**, Аптечное дело, 1954, **3**, № 5, 24—27

Разработана модификация методики Артманна для открытия иона ртути, основанная на образовании окрашенного комплексного соединения Cu_2HgJ_4. Предложены капельный и хроматографич. способы выполнения р-ции. Установлена чувствительность р-ции и выяснено влияние ионов Zn^{2+}, Cu^{2+}, AsO_4^{3-}, Sn^{4+}, SbO_4^{3-}, Ag^{+}, Bi^{3+}, Fe^{3+}. Р-ция применима для открытия Hg^{2+} после разрушения биологич. материала, а также для открытия Hg в фармакопейных неорганич. препаратах. Л. Г.

26925. Номенклатура препаратов спирта в Скандинавских Фармакопеях. **Яланнер** (Sprit-nomenklaturen i de nordiske farmakopeer. Jalander Y. W.), Arch. pharmaci og chemi, 1954, **61**, № 6, 161—165 (дат.)

26926 П. Способ получения производных полиэтиленгликолей (Verfahren zur Herstellung von neuen Polyäthylenglykolderivaten [Haco-Ges. A.-G.]. Австр. пат. 173692, 10.01.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 3, 611 (нем.)]

Применяемые для получения лечебных и дезинфицирующих средств производные полиэтиленгликолей общей ф-лы $RO(CH_2CH_2O)_nCH_2CH_2X$ (R — алкил, циклоалкил, арил или аралкил; X — галоид или остаток органич. сульфокислоты; $n = 4$—50) получают обработкой в-в общей ф-лы $RO(CH_2CH_2O)_nCH_2CH_2OH$ ацилирующими средствами, могущими отдавать остаток галоидоводородной или органич. сульфокислоты. Ацилированием монометилового эфира полиэтиленгликоля (I) в хлороформенном р-ре бензолсульфохлоридом получают бензолсульфокислый эфир **I**; аналогично получают бензолсульфокислый эфир моно-β-нафтилового эфира полиэтиленгликоля. В. У.

26927 П. Способ получения терапевтически действующих эфиров из карбинолов и диалкиламиноспиртов (Menetelmä terapeuttisesti vaikuttavien eettereiden valmistamiscksi karbinoleista ja dialkyyliaminoalkoholeista) [N. V. Koninklijke Pharmaceutische Fabricken v/h Brocades-Stheeman Ja Pharmacia]. Фин. пат. 26766, 11.01.54

Для получения терапевтически действующего эфира или соли этого эфира ф-лы: n-$CH_3C_6H_4CH(C_6H_5)=$ $=OCH_2CH_2N(CH_3)_2$ дифенилкарбинол, имеющий ф-лу n-$RC_6H_4CH(C_6H_5)$-OH (R означает CH_3 или легко превращаемую в CH_3 группу) в виде сложного эфира галогенводородной к-ты конденсируют с диметиламиноэтанолом свободным или с помощью алкоголята; можно применять также конденсирующее в-во щел. характера, или вместо вышеуказанного осуществляют взаимодействие между диметиламиноэтанолом в виде сложного эфира галогенводородной к-ты и алкоголятом n-метилдифенилкарбинола или со свободным n-метилдифенилкарбинолом, применяя конденсирующее в-во щел. характера. М. Т.

26928 П. Способ приготовления производных барбитуровой кислоты. **Моррен** (Procédé de preparation de nouveaux dérivés de l'acide barbiturique. Morren H.). Франц. пат. 1057861, 11.03.54 [Prod. pharmac., 1954, **9**, № 8, 454 (франц.)]

В первой стадии получают диэфир малоновой к-ты, в котором атомы Н при среднем атоме С замещены на аллильную и 2-бромаллильную группы и в дальнейшем ведут р-цию, обычную для получения производных барбитуровой к-ты. С. С.

26929 П. Способ получения производного бензотетроновой кислоты (Verfahren zur Herstellung eines Derivates der Benzotetronsäure) [Spofa, spojené farmaceutické závody, národní podnik]. Австр. пат. 175253, 25.06.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 7, 4006 (англ.)] Доп. к австр. пат. 172318

Соединения, пригодные для снижения уровня протромбина в крови, получают обработкой бензотетроновой к-ты этиловым эфиром диэтилацеталя глиоксалевой к-ты (I). К 7 *г* бензотетроновой к-ты в 750 *мл* кипящей H_2O прибавляют 10,5 *г* **I**, белый продукт с т. пл. 172—174° промывают несколько раз р-ром $NaHCO_3$. Р-р фильтруют через уголь, осаждают HCl-кислотой, перекристаллизовывают из CH_3OH, получают низкоплавкую форму этилового эфира *бис*-(4-оксикумарин-3-ил)-уксусной к-ты, т. пл. 153—154°; высокоплавкий таутомер с т. пл. 173—174° выкристаллизовывают из инертного р-рителя, кипящего ниже 70°, напр. ацетона. Оба таутомера легко растворимы в щелочах, не растворимы в к-тах и имеют горький вкус. О. М.

26930 П. Способ получения производных аминосалициловой кислоты. **Охват** (Verfahren zur Herstellung therapeutisch wertvoller Aminosalicylsäurederivate. Ochwat Paul) [Cassella Farbwerke Mainkur A.-G.]. Пат. ФРГ 929426, 27.06.55

Терапевтически ценные, в частности обладающие туберкулостатич. действием, производные аминосалициловой к-ты получают р-цией обмена 2,3-дихлорнафтохинона или его производных с аминосалициловой к-той. 33 ч. 2,3-дихлор-1,4-нафтохинон-5-сульфокислого Na размешивают несколько часов при 20° с 450 ч. дистилл. воды и 18 ч. n-аминосалициловокислого Na, нагревают до 90° и фильтруют; по охлаждении из фильтрата выделяется продукт конденсации, который отфильтровывают и промывают дистилл. водой. Для очистки перекристаллизовывают из дистилл. воды. Из фильтратов можно дополнительно высолить продукт р-ции. Темнокоричневый порошок, легко растворимый в воде. Ю. В.

26931 П. Производные 4-аминосалициловой кислоты и их получение (Derivatives of 4-aminosalicylic acid and their production) [Herts Pharmaceuticals, Ltd]. Англ. пат. 694300, 15.07.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 19, 4213 (нем.)]

Предлагаются как туберкулостатич. препараты: 4-нитро-2,3-диоксибензойная к-та (I), т. пл. 194°, получаемая из 4-нитросалициловой к-ты и K_2SO_5 в NaOH, при этом образуется также 4-нитрогентизиновая к-та. 2,3-диацетильное производное **I**, т. пл. 186°; 4-амино-2,3-диоксибензойная к-та (II), из **I**,H_2 и PtO_2 в уксусноэтиловом эфире, т. пл. 158°, хлоргидрат, т. пл. 180°; 2, 3, 4-триацетил-**II**, из 2,3-диацетил-**I**, H_2 и PtO_2 в CH_3OH. О. М.

26932 П. 2,2-дифенил-4-диалкиламиноалканальдегиды. **Ларсен** (2,2-diphenyl-4-di-lower-alkylaminoalkanals. Larsen Aubrey A.) [Sterling Drug Inc.]. Пат. США 2691678, 12.10.54

Патентуются соединения общей ф-лы: $RR'NCH(R'')$-$CH(R''')C(C_6H_5)_2CHO$, где R и R' — низкомолекулярные алкильные группы; один из радикалов R'', R''' является метилом, второй водородом. Патентуются также водорастворимые нетоксичные соли этих соединений. Я. Ш.

26933 П. Способ получения 2,2'- или 4,4'-диаминодинафтила-1,1'. **Зейферт** (Verfahren zur Herstellung von 2,2'-bzw. 4,4'-Diaminodinaphthyl-(1,1'). Seifert Hans) [V. E. B. Fabenfabriken Wolfen]. Пат. ГДР 752695, 15.04.54

β,β′-или α,α′-азонафталин, тонко распределенные в среде труднорастворимого в воде р-рителя, подвергают восстановительной перегруппировке с помощью Fe + конц. HCl при 60—80° с последующим переводом хлоргидратов 4,4′-и 2,2′-диаминодинафтила-1,1′ (соответственно) в свободные основания обычными методами. Р-ритель легко рекуперируют перегонкой с паром, в особенности при работе с сильными конц-иями исходных в-в. Выхода значительно выше и образование побочных продуктов (в частности, 3, 4; 5,6-дибензокарбазола) значительно ниже, чем в случае применения в качестве восстановителей Zn + лед. CH_3COOH или $SnCl_2$. Так, в колбе, снабженной обратным холодильником, растворяют или суспендируют при энергичном перемешивании 35 вес. ч. β,β′-азонафталина в 175 ч. по объему C_6H_6 и 75 ч. по объему воды, добавляют при 70° в течение 5 час. небольшими порциями 30 вес. ч. Fe-опилок и 80 ч. по объему конц. HCl, дополнительно перемешивают 1 час при 70°, охлаждают, не прекращая перемешивания, и отделяют на нуче смесь выделившегося хлоргидрата диамина с избыточным Fe, которую, после промывки небольшим кол-вом C_6H_6, нагревают в воде при 50° с вычисленным кол-вом водн. NaOH, после чего отсасывают на нуче нерастворимый осадок, осторожно высушивают его и экстрагируют посредством C_6H_6 с добавкой обесцвечивающего угля: выход 85% (теор.) чистого кристаллич. 2,2′-диаминодинафтила-1,1′, т. пл. 191° (из сп.). Как средство для местной анестезии превосходит в 31 раз кокаин. Описано также получение 4,4′-диаминодинафтила-1′, 1′ (нафтидина) с т. пл. 200° и выходом 63% (теор.). Я. К.

26934 П. Получение фенилгидразонов, содержащих основные группы. Енш (Verfahren zur Herstellung von basischen Phenylhydrazonen. J e n s c h H e i n r i c h) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius und Brüning]. Пат. ФРГ 894693, 26.10.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 37, 8400 (нем.)]

Содержащие основные группировки фенилгидразоны, пригодные в качестве промежуточных продуктов для получения лечебных средств, получаются действием ацетоуксусной к-ты или ее моноалкилпроизводных на диазотированные ароматич. аминосоединения, содержащие в ядре гуанил-, гуанидино-, или гуанилгидразонометильные группы. Напр. (4-гуанилфенилгидразоно)-ацетон (хлоргидрат, желтоватый порошок, т. пл. 270°) получается диазотированием *п*-аминобензамидинодигидрохлорида и обработкой ацетоуксусной к-той и Na-ацетатом. Таким же образом получаются (3-гуанилфенилгидразоно) - ацетоннитрат, т. пл. 209—210°; 2-(4-гуанилфенилгидразоно)-бутанон-(3), т. пл. 199—200°, хлоргидрат, т. пл. 272°; 2-(3-гуанилфенилгидразоно)-бутанон-(3), хлоргидрат, т. пл. 268—270°; 3-(4-гуанилфенилгидразоно)-пентанон -(2), т. пл. 113—114°; 3-(4-гуанилфенилгидразоно)-4-оксогексен-(1), карбонат, т. пл. 66—67°; α-(4-гуанидинофенилгидразоно)-ацетон, хлоргидрат, т. пл. 278°; α- [3- (гуанилгидразонометил)- фенилгидразоно]- ацетон, хлоргидрат, т. пл. 120°; α-[3-(гуанилгидразонометил)-фенилгидразоно]-ацетон, хлоргидрат, т. пл. 222°. А. Б.

26935 П. Терапевтически активные тиосемикарбазоны (Chemotherapeutic thiosemicarbazones) [Farbenfabriken Bayer]. Англ. пат. 694688, 22.07.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 19, 4212—4213 (нем.)]

Тиосемикарбазоны ф-лы *п*-$RC_6H_4CH{=}CHCH{=}NNH{-}CSNH_2$, где R —ациламино-, нитро,- карбокси-, карбалкокси-, карбалкиленокси- или алкилсульфогруппы, получают р-цией соответствующих замещ. в ядре коричных альдегидов с тиосемикарбазидом, а также восстановлением тиосемикарбазона 4-нитрокоричного альдегида (т. пл. 228°) в 4-аминосоединение (т. пл. 206°) с последующим переводом в 4-ацетиламиносоединение (т. пл. 220°). Тиосемикарбазон 4-этилсульфонкоричного альдегида, т. пл. 190°. Средства против туберкулеза. О. М.

26936 П. Способ получения N-алкил-N-аралкил-1-(*п*-оксифенил)-2 - аминобутанолов - 1. К ю л ь ц, Ш ё п ф (Verfahren zur Herstellung von N-Alkyl- und N-Aralkyl-1-(*p*-oxyphenyl)-2-aminobutanolen-1. K ü l z F r i t z, S c h o e p f C l e m e n s) [Troponwerke Dinklage und Co.]. Пат. ФРГ 900699, 4.01.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 26, 5810 (нем.)]

Для получения имеющих фармакологич. применение N-алкил- и N-аралкил-1-(*п*-оксифенил)-2-аминобутанолов-(1) бромируют 1-*п*-бензилоксибутирофенон и вводят в р-цию с 1-фенил-3-аминобутаном; образовавшиеся 2 стереоизомерные формы 1-*п*-(бензилоксифенил)-2-(α-метил-γ-фенилпропиламино) бутанона-1 разделяют в виде хлоргидратов. Стереоизомеры восстанавливают H_2 и PtO_2 в CH_3OH в стереоизомерные 1-(*п*-бензилоксифенил)-2-(α-метил-γ-фенилпропиламино) бутанолы-(1), хлоргидраты которых имеют т. пл. 202° (I) и 156° (II). Из I или II H_2 и Pd / $BaSO_4$ в CH_3OH получают 1-(*п*-оксифенил)-2-(α-метил-γ-фенилпропиламино) бутанол-1, т-ра плавления хлоргидрата (независимо от исходного I или II) 200°. Аналогично получают хлоргидрат 1-(*п*-оксифенил)-2-(α-метил-β-фенилэтиламино) бутанола-1, т. пл. 230°; хлоргидрат 1-(*п*-оксифенил)-2-(γ-фенилпропиламино) бутанола-1, т. пл. 208°; хлоргидрат 1 (*п* оксифенил)-2-(δ-фенилбутиламино) бутанола-1, т. пл. 192°; хлоргидрат 1(*п*-оксифенил)-2-(α-фенилэтиламино) бутанола-(1), т. пл. 209—210°; хлоргидрат 1-(*п*-бензилоксифенил)-2-(δ-фенилбутиламино) бутанона-1, т.пл. 193°; хлоргидрат 1-(*п*-бензилоксифенил)-2-(α-фенилэтиламино) бутанона-1, т. пл. 240°. О. М.

26937 П. Способ получения 1-(*о*-оксифенил)-1-окси-2-аралкиламинопропанов. Ш ё п ф (Verfahren zur Herstellung von 1-(*o*-oxyphenyl)-1-oxy-2-aralkylaminopropanen. S c h ö p f C l e m e n s) [Troponwerke Dinklage und Co.]. Пат. ФРГ 900938, 4.01.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 30, 6779—6780 (нем.)]

Патентуются следующие 1-(*о*-оксифенил)-1-окси-2-аралкиламинопропаны в качестве терапевтич. средств: 1-(*о*-бензилоксифенил)-2-(β-фенилэтиламино)-пропанон-1 (I), получающийся из *о*-бензилокси-α-бромпропиофенона и β-фенилэтиламина, гидробромид, т. пл. 168—169°; 1-(*о*-оксифенил)-2-(β-фенилэтиламино)-пропанон-1 (II), получающийся из I, H_2 и Pd $(OH)_2$ / $BaSO_4$ в метиловом спирте, гидробромид, т. пл. 210—211°; 1-(*о*-оксифенил)-2-(β-фенилэтиламино)-пропанол-1 из II-гидробромида, H_2 и окиси платины в метиловом спирте, т. пл. 91—92°, гидробромид, т. пл. 216—218°; 1-(*о*-бензилоксифенил)-2-(γ-фенилпропиламино)-пропанон-1, бромгидрат, т. пл. 159—160°; 1-(*о*-оксифенил)-2-(γ-фенилпропиламино)-пропанол-1, т. пл. 105—106°, бромгидрат. т. пл. 192—194°; 1-(*о*-бензилоксифенил)-2-(α-метил-γ-фенилпропиламино)-пропанон-1 существует в двух диастереоизмерных формах, образующих две диастереоизомерные формы 1-(*о*-оксифенил)-2-(α-метил-γ-фенилпропиламино)-пропанона-1, бромгидраты которых имеют соответственно т. пл. 198—201° и 216—217°, последний образует 1-(*о*-оксифенил)-2-(α-метил-γ-фенилпропиламино)-пропанол-1, т. пл. 98—99°; хлоргидрат, т. пл. 222—223°, бромгидрат, т. пл. 216—218°. М. Л.

26938 П. Изотиоцианаты (Isothiocyanates) [Farbenfabriken Bayer]. Англ. пат. 707589, 21.04.54 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 11, ii646 (англ.)]

Изотиоционаты, применяющиеся в химиотерапии туберкулеза, получают р-цией $CSCl_2$ с 4,2,1-$NH_2C_6H_3$-(OH) COOH, ее солями или эфирами. Напр., путем постепенного добавления $CSCl_2$ при 10—15° к слабокислому р-ру 4,2,1-$NH_2C_6H_3$(OH) COOH и перемешивания смеси в течение 6 час. получают с практически колич. выходом 3-окси-4-карбоксифенилизотиоцианат

разл. при 195—197°). Аналогично получают 3-окси-4-карбометоксифенилизотиоцианат, т. пл. 43—74°. Я. К.

26939 П. Замещенные алкилпиридины и способ их получения. Спербер, Папа, Швенк (Pyridyl substituted alkanes and method of making same. Sperber Nathan, Papa Domenick, Schwenk Erwin) [Schering Corp.]. Канад. пат. 506333, 5.10.54

Обладающие антигистаминным действием в-ва строения Py — CH(R'')$(CH_2)_n$R' получают конденсацией алкилпиридинов с диалкиламиноалкилгалогенидами или галоидалкилимидазолинами, пиперидинами или морфолинами в присутствии амидов, гидридов, алкоголятов или металлорганич. соединений щел. или щел.-зем. металлов. В вышеприведенной ф-ле Py — пиридиновое кольцо, замещенное или не замещенное галоидом, алкокси- или низшей алкильной группой; R' — насыщ. диалкиламино-, пиперидино-, морфолино- или имидазолиновая группы, R'' — алкильные, арильные, аралкильные, циклоалкильные или тиенильные группы или их низшие алкильные, алкокси-, диалкиламино-, хлор- или бромзамещ., n — целое число от 1 до 5. Патентуются, в частности, полученные указанным методом арилпиридил- N, N-диалкиламины и 3-фенил-3-(2-пиридил)-N, N-диметилпропиламин и их соли. Б. М.

26940 П. Каталитическое окисление азотной кислотой 2,5-диалкилпиридинов. Арнес (Oxydation catalytique des 2,5-dialkylpyridines par l'acide nitrique. Aries Robert) [Ete Givaudan, Lavirotte et Cie]. Франц. пат. 1071972, 7.09.54 [Prod. pharmac., 1955, **10**, № 1, 35 (франц.)]

Для получения пиридинкарбоновых к-т диалкилпиридин окисляют HNO_3 под давлением выше атмосферного, при 160—180°, в присутствии катализаторов—солей поливалентных металлов, таких как Cu, Mn, Hg, Co и Cr. Ю. В.

26941 П. α-Фенил-α-аминоэтокси-2-пиколины. Шелтон, Тилфорд (Alpha-phenyl-alpha-aminoethoxy-2-picolines. Shelton Robert S., Tilford Charles H.) [The Wm. S. Merrell Co.] Канад. пат. 506313, 5.10.54

Обладающие антигистаминной активностью диалкиламиноалкильные эфиры арилпиридилкарбинолов ф-лы N = CH — CH = CH — CH = C — C (C_6H_5)-(R)$(OC_2H_4NR'R'')$ (N и C замкнуты в кольцо) готовят конденсацией арилпиридилкарбинола соответствующего строения с диалкиламиноэтилгалогенидом, в частности, состава $ClC_2H_4NR'R''$ в присутствии щел. металла, напр. натрия. R, R' и R'' — H или алкильные группы, содержащие не более трех атомов C. Б. М.

26942 П. Пиперидиниевые соединения (Piperidinium compounds) [Roche Products, Ltd]. Англ. пат. 713517, 11.08.54 [J. Appl. Chem., 1955, **5**, № 3, i 431 (англ.)]

Патентуется способ получения пригодных в качестве лечебных средств солей 1,x-*бис*-[1'-(низший алкил)-1'-фенилалкил-4'-пиперидиний]-алканов, у которых низший алкил содержит 1—4 атомов C, алкан имеет нормальную цепь с 2—8 атомами C (x обозначает конечный атом C; фенил содержит электроноакцепторный заместитель, а алкил при фениле содержит 1—3 атома C. 1,2-*бис*-(4'-пиридил)-этан и CH_3Br оставляют стоять в ацетоне 3 дня при 20° в темноте и получают дибромистую соль 1,2-*бис*-(1'-метил-4'-пиридиний)-этана, т. пл. 284—292° (разл.); ее превращают гидрированием в присутствии PtO_2 в CH_3OH в 1-2-*бис*-(1'-метил-4'-пиперидил)-этан (I), т. пл. 50—52°. Обработкой I *n*-нитробензилбромидом получают дибромистую соль 1,2-*бис*-[1'-(*n*-нитробензил)-1'-метил-4'-пиперидиний]-этана, т. пл. 264° (разл.). Аналогично получены из I и соответствующих галоидных алкилов следующие *бис*-четвертичные соли I: 1,2-*бис*-(1'-*n*-карбэтоксибензил-1-метил-4'-пиперидиний)-этан-дихлорид, т. пл. 262—264° (разл., с 1 молем кристаллизационной H_2O); 1,2-*бис*-(1'-*n*-ацетилбензил-1'-метил-4'-пиперидиний)-этан-дибромид, т. пл. 281—286°; 1,2-*бис*-(1'-*n*-нитрофенилпропил-1'-метил-4'-пиперидиний)-этан-дибромид, т. пл. 278—286° (разл.); 1,2-*бис*-(1'-*n*-метансульф-фенилбензил-1'-метилпиперидиний)-этан-дихлорид, т. пл. 276—286° (разл.). Описано также большое кол-во аналогичных производных пропана, бутана, пентана, гексана, гептана и октана. В. У.

26943 П. Способ получения солей щелочных металлов изоникотинилгидразинометансульфиновой кислоты (Fremgangsmåde til fremstilling af alkalimetalsalte af isonikotinylhydrazinometan-sulfinsyre) [F. Hoffmann-La Roche und Co. A.-G.]. Дат. пат. 77992, 23.08.54

Способ отличается тем, что изоникотинилгидразин (I) взаимодействует с формальдегидсульфоксилатом щел. металла, причем I и сульфоксилат Na (II) вводят в р-цию в молярном отношении в наименьшем объеме органич. р-рителя и разбавляют реакционную смесь большим объемом органич. р-рителя, смешивающимся с первым, но в котором нерастворим изоникотинилгидразинометансульфиновокислый Na (III). Пример. 137 *г* I (1 моль) и 154 *г* II растворяют в 700 *мл* теплого CH_3OH, фильтруют и добавляют к фильтрату 3 *л* и затем еще 4 *л* ацетона; через 15 час. отделяют выпавший осадок III в виде желтоватых кристаллов, растворимых в воде и CH_3OH; III применяют в терапии туберкулеза. К. Г.

26944 П. Способ получения бариевой соли 5'-аденозинтрифосфата (Procédé de préparation du sel baryum du 5'-triphosphate d'adénosine) [National Research Development Corp.]. Швейц. пат. 293564, 16.12.54 [Chimia, 1954, **8**, № 7, 188 (нем.)]

Конденсируют дибензилхлорфосфат с солью аденозинмонофосфорной к-ты и отщепляют бензильную группу гидрогенолизом. С. Б.

26945 П. Способ получения глутамилглицеринофосфорной кислоты и ее солей (Acide glutamyl glycérophosphorique, ses sels et leur procédé de préparation) [Lab. le Brun.]. Франц. пат. 1072327, 10.09.54 [Prod. pharmac., 1955, **10**, № 1, 35 (франц.)]

Действием монохлоргидрина глицерина на щел. соль глутаминовой к-ты получают глицериновый эфир глутаминовой к-ты, который взаимодействием с фосфорной к-той превращают в глутамилглицеринофосфорную к-ту, или в ее соли. Ю. В.

26946 П. Метод получения производного 4,7-фенантролина (Verfahren zur Herstellung eines neuen 4,7-Phenanthrolins) [CibaA.-G.]. Швейц. пат. 290516, 1.08.53 [Chimia, 1954, **8**, № 1, 23 (нем.)]

Патентуется 6-метокси-3-метилфенантролин-4,7 и способ его получения р-цией Дёбнера-Миллера из 6-амино-8-метоксихинолина и кротонового альдегида. Действует аналогично стрихнину, но менее токсичен. К. М.

26947 П. Производные циннолина. Херуэрт, Керд, Керд (Cinnoline derivatives. Heрworth Walter, Curd Francis H. S., Curd Muriel Ruth) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Канад. пат. 494267, 07.07.53

Способ получения производных пиримидиламиноциннолина общей ф-лы (I) (где из заместителей X, Y и Z один представляет собой NH_2 (II), или C_1 — C_5-алкиламиногруппу (III), другой — H, II III или C_1 — —C_5-алкил (IV), а третий — NH-группу, образующую связь между циклами. A — II или III, B — H или IV, а символ *g* указывает, что пиримидиновое (V) и циннолиновое (VI) ядра находятся в виде соответствующих четвертичных солей) состоит в том, что I (без четвер-

тичной солевой группы) или I, в которых либо V, либо VI находятся в виде их четвертичной соли обрабатывают агентом, образующим четвертичную соль. В частности, патентуется получение в-в общей ф-лы (VII)

(где Z — H или CH_3, C — алкил, a D — анион) действием в-в общей ф-лы CD на соединения общей ф-лы VII без групп CD либо на содержащие их в положении 1 пиримидинового или циннолинового цикла. Я. К.

26948 П. Способ получения производных тиаксантона (Thiaxanthone derivative and a process for its preparation) [Soc. das Usines. Chimiques Rhone-Poulenc]. Англ. пат. 698003, 7.10.53 [Abridgs Specific. of Invent., группа IVв, 419 (англ.)]

1-(2′-диэтиламинопропиламино)-4-метилтиаксантон получают р-цией 1-диэтиламино-2-хлорпропана с 1-амино-4-метилтиаксантоном в присутствии связывающих к-ту в-в; при этом наблюдается перегруппировка в пропильном остатке. Продукт как таковой или в форме хлоргидрата или других солей применяется в медицине совместно с инертными носителями или разбавителями. В. У.

26949 П. Производные фентиазина и способ их получения (Phenthiazine derivatives and process for their preparation) [Soc. des Usines Chimiques Rhone-Poulenc]. Англ. пат. 686069, 14.07.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 16, 3524 (нем.)]

Производные фентиазина, имеющие у N боковую цепь — $CH_2CHOHCH_2N(R)_2$, где R — алкил с 1—4 атомами C, получают конденсацией вторичного амина $(R)_2NH$ с N-(2,3-эпоксипропил)фентиазином в спирте или метаноле при повышенном давлении и т-ре ~120°. N-(3-диэтиламино-2-оксипропил)фентиазин, т. пл. 142—143°; хлоргидрат, т. пл. ~134°. N-(3-диметиламино-2-оксипропил)фентиазин, т. пл. 84—85°; хлоргидрат, т. пл. ~131°. Эти соединения являются спазмолитиками, антигистаминными в-вами, ваголитиками и местными анестетиками. О. М.

26950 П. Получение N_1-замещенных гетероциклических бензолсульфамидов (Verfahren zur Herstellung von N_1-heterocyclisch substituierten Benzolsulfonamiden) [Österreichische Stickstoffwerke A.-G.]. Австр. пат. 175895, 25.08.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 5, 1074 (нем.)]

Вышеуказанные соединения общей ф-лы $YRSO_2N$-HR′ (R — фенильное кольцо, Y — H или нейтр. группа, стоящая в пара-положении, напр., алкил-, алкокси-или карбалкоксигруппы либо основные заместители, напр., амино-, алкиламино-или аминометильная группа; R′ — замещ. основной или нейтр. группой остаток пиримидинового ряда) получают, исходя из солей сульфамида (в которых упомянутые группы составляют анион) общей ф-лы $[YRSO_2NH]^-X^+$ или $(YRSO_2NH)^-_2$ X^{2+}, где X^+ и X^{2+} — одно-или 2-валентный катион (напр., Na^+, K^+ или Ca^{2+}), а Y и R имеют упомянутые значения. Эти соли вводят в р-цию с четвертичными аммониевыми солями общей ф-лы $(R_3'' N^{(+)} R')X_1^{(-)}$, где $X_1^{(-)}$ — анион, R″ — алкильный остаток, R′ — гетероциклич. остаток. При этом отщепляется триалкиламин R_3'' N и галогенид. *n*-Аминогруппа образуется в результате восстановления или гидролиза. В качестве р-рителя или гомогенизирующего в-ва применяют низкомолекулярные алифатич. амиды карбоновых к-т (напр., ацетамид). Т-ра р-ции 50—150°. В качестве соли бензолсульфамида применяют, напр. соль 4-амино-бензолсульфамида (I). Пример: Na-соль I вводят в р-цию с 2,6-диметокси-4-триметиламмоний-пиримидинхлоридом, при этом образуется 4-сульфанилил-2,6-диметоксипиримидин, т. пл. 201—203°. Аналогичным образом получены: 2-сульфанилил-4,6-диметилпиримидин, т. пл. 198°; 4-сульфанилил-2,6-диметилпиримидин, т. пл. 245°, 2-(N_4-ацетаминосульфанилил)-4,6-диметилпиримидин, т. пл. 246°. Е. Д.

26951 П. Производные 2-*п*-(аминобензолсульфонамид)-пиримидина. Мацукава, Ота [2-(p-Aminobenzenesulfonamido) pyrimidine derivatives. Matsukawa Taizo, Ohta Buhachiro) [Takeda Pharmaceutical Industries Co.]. Япон. пат. 1590, 15.04.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 21, 12805 (англ.)]

21 *г* сульфагунидина (I) и 19 *г* $CH_3CR = CHCOCH_3$ (II), где R — пиперидин, нагревают 3 часа при 140°, охлаждают, продукт вводят в 300 *г* 5%-ного NaOH, отгоняют с паром пиперидин, остаток фильтруют и получают 5 *г* I, фильтрат нейтрализуют разб. HCl, осадок отфильтровывают, перекристаллизовывают из CH_3OH и получают 21 *г* 2-(*п*-аминобензолсульфамидо)-4,6-диметилпиримидина (III), пластинки, т. пл. 194—196°. Аналогично 5 *г* I, 3 *г* $(CH_3CO)_2CH_2$ и 1 *г* пиперидина нагревают 4 часа при 130°, полученный продукт обрабатывают как указано выше и получают 4,5 *г* III. Получены другие производные: 2-(*п*-аминобензолсульфамидо)-4-метилпиримидин, палочки, т. пл. 230—232°; 6-OH аналог III, палочки, т. пл. 255—257°. Ю. В.

26952 П. Получение очищенного сульфамеразина. Эванс, Милс (Production of purified sulfamerazine. Evans Taylor H., Mills Ralph W.) [United States Rubber Co.]. Пат. США 2693466, 2.11.54

Патентуется метод выделения сульфамеразина из спирт. р-ра, содержащего сульфагуанидин, хлорвинилметилкетон и алкоголят Na, а также трудно удаляемые, интенсивно окрашенные примеси, загрязняющие конечный продукт. Спирт. р-р реакционной смеси охлаждают, отфильтровывают сравнительно чистую Na-соль сульфамеразина (основная часть окрашенных примесей остается в р-ре), растворяют ее в воде и нагревают с активированным углем и гидросульфитом. Отфильтрованный обесцвеченный р-р охлаждают до комнатной т-ры и подкисляют CH_3COOH до осаждения сульфамеразина ($pH < 6$). М. К.

26953 П. Способ получения производных сульфамидов тиодиазольного ряда. Роде, Хюц, Чеше, Фокс (Verfahren zur Herstellung von Abkömmlingen von Sulfonamiden der Thiodiazolreihe. Rohde Karl, Hütz Walter, Tschesche Rudolf, Fox Hermann) [VEB Schering Adlershof]. Пат. ГДР 6789, 12.03.54

Сульфамиды, замещенные алифатич. остатками, имеющие общую ф-лу $RS(O)_nNHCSNHNHCOR'$, где R — ароматич. радикал, содержащий в пара-положении к $S(O)_n$ аминогруппу или группу, переводимую в аминогруппу; R′ — H или углеводородный радикал, а $n = 0—2$, нагревают с ангидридами или хлорангидридами к-т, органич. или минер. к-тами, напр. CH_3COOH или H_2SO_4, в результате чего происходит отщепление воды с замыканием тиодиазольного кольца и образованием тиодиазольного производного, общей ф-лы $RS(O)_n$ NH — C = NN = C(R′)S. Исходные сульфамиды целесообразно получать взаимодействием соответствующих галоидангидридов сульфоновых, сульфеновых или сульфиновых к-т с тиосемикарбазидом с замещ. гидразоаминогруппой в присутствии агента, отщепляющего галоидоводородные к-ты, но не вступающего в р-цию с галоидангидридом, в частности, в присутствии пиридина, хинолина или другого пири-

динового основания. Сульфен-или сульфинаминогруппы окисляют (после замыкания кольца) в сульфонамидогруппу. Так, суспензию 11,9 г формилтиосемикарбазида в 20 мл пиридина или хинолина обрабатывают 23,3 г п-ацетиламинобензолсульфохлорида, смесь нагревают 15 мин. на водяной бане, после охлаждения выливают в лед. и 2 н. HCl и отсасывают осадок; перекристаллизацией из C_2H_5OH или CH_3COOH получают чистый *п*-ацетиламинобензолсульфонил-(N-формил)-тиосемикарбазид, 31,6 г последнего нагревают с избытком CH_3COCl; образовавшуюся при охлаждении кристаллич. кашицу растворяют в воде, из р-ра с помощью CH_3COONa осаждают 2-(*п*-ацетиламинобензолсульфамидо)-1, 3, 4-тиодиазол, который омыляют в 2-(*п*-аминобензолсульфамидо)-1, 3, 4-тиодиазол, т. пл. 220° (из сп.). Описано также получение: 2-(*п*-ацеталаминобензолсульфамидо)-5-этил-1, 3, 4-тиодиазола, т. пл. 203—204°; 2-(*п*-аминобензолсульфамидо)-5-метил-1, 3, 4-тиодиазола, т. пл. 202°; 2-(*п*-аминобензолсульфамидом)-5-этил-1, 3, 4-тиодиазола, т. пл. 184° и 2-(*п*-карбэтоксиаминобензолсульфамидо)-5-этил-1, 3, 4-тиодиазола, т. пл. 205°. Я. К.

26954 П. Способ получения 2-амино-Δ^2-тиазолинов или тиазолидон-(2)-имидов и их солей. Шёберль (Verfahren zur Herstellung von 2-Amino-Δ^2-thiazolinen bzw. Thiazolidon-(2)-imiden und deren Salzen. Schöberl Alfons) [Knoll A.-G. Chemische Fabriken]. Пат. ФРГ 910650, 3.05.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 10, 2256 (нем.)]

β,β'-Диаминодиэтилдисульфиды (которые могут иметь заместители при C или N) обрабатывают цианидами, предпочтительно в присутствии H_2O_2. В качестве исходных в-в применяются цистин, хлоргидраты цистамина и эфедриндисульфида. Получены: 2-амино-Δ^2-тиазолинкарбоновая-4 к-та или 4-карбокситиазолидон-(2)-имид; 2-имино-Δ^2-тиазолин, цианат, т. пл. 97°, перегруппировывающийся в N-тиазолинилмочевину, т. пл. 166—167°; 2-имино-3,4-диметил-5-фенилтиазолидинроданид, т. пл. 171°, $[\alpha]_D^{20} + 124°$ (с 5%, CH_3OH). Соединения являются терапевтич. препаратами. Я. К.

26955 П. Азотуберкулин. Окамото, Ито (Azotuberculin. Okamoto Hajime, Ito Makoto). Япон. пат. 4249, 28.08.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 15, 9024 (англ.)]

Диазотируют 4, 6, 2-$Br_2(H_2N)C_6H_2OH$ и сочетают с туберкулином — активным действующим в-вом, содержащимся в культуральной среде Сортона *Mycobacterium tuberculosis*. Получают 3,5-дибром-2-оксифенилазотуберкулин. С. Б.

26956 П. Способ получения (+)-3-метокси-N-метилморфинана (Verfahren zur Herstellung von (+)-3-methoxy-N-methyl-morphinan) [F. Hoffmann-La Roche und Co. A.-G.]. Швейц. пат. 297994, 16.06.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 46, 10541 (нем.)]

(+)-3-Метокси-N-метилморфинан, т. пл. 108—109°, $[\alpha]_D^{20} = + 49{,}6°$ (с-1,5 в сп.), получают обработкой DL-3-окси-N-метилморфинана метилирующим в-вом $[C_6H_5(CH_3)_3NOH]$, переводят образовавшийся DL-3-метокси-N-метилморфинан с помощью оптически активной к-ты (D-винной к-ты) в соответствующую соль, выделяют из смеси дробной кристаллизацией правовращающее соединение и получают из него свободное основание. Лечебное средство. Ю. В.

26957 П. Разделение и очистка дигитоксина и гитоксина. Сато, Исии (Separation and purification of digitoxin and gitoxin. Sato Daisuke, Ishii Hiroshi) [Shionogi Drug Manufg. Co.]. Япон. пат. 4941, 30.09.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 18, 11010 (англ.)]

Метаноловый экстракт, содержащий дигитоксин (I) и гитоксин (II) (из 1000 ч. сухой *Digitalis purpurea*) в 200 ч. $CHCl_3$, хроматографируют на Al_2O_3, причем вверху поглощается II, внизу I. Затем I вымывают смесью $CHCl_3$-CH_3OH (60 : 1), выход 0,5 ч., т. разл. 261—263° (из этилацетата, затем из CH_3OH), II вымывают смесью $CHCl_3$-CH_3OH (1 : 1), выход 0,4 ч., т. пл. 277—278° (из этилацетата). И. Г.

26958 П. Алкилтокоферолы. Уэйслер (Alkyl tocopherols. Wiesler Leonard) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2673858, 30.03.54

Способ повышения E-витаминной активности β-, γ- и δ-токоферольных соединений, имеющих не менее одного свободного ароматич. атома H в бензольном ядре, заключается в том, что на указанные соединения действуют низшим алифатич. альдегидом в присутствии щел. катализатора, подающего в водн. среду OH-ионы и способствующего замещению указанного водорода ароматич. ядра оксиалкильной группой. Последнюю затем восстанавливают в соответствующую алкильную группу. О. М.

26959 П. Устойчивый раствор витамина B_1. Харада (Stable solution containing vitamin B_1. Harada Kiyoshi) [Tanabe Drug Manufg Co.]. Япон. пат. 298, 20.01.54 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 21, 13174 (англ.)]

Смешивают 1 г витамина B_1, 0,85 г NaCl, 50 мл воды и 20 мл 0,01%-го р-ра $(CH_2NH_2)_2 \cdot 4CH_3COOH$, дополняют водой до 100 мл и разливают в ампулы. Р-р стоек к нагреванию в течение 1 часа при 115° или к действию солнечного света в течение 10—15 час. Ю. В.

26960 П. Витамин B_{12} (Vitamin B_{12}) [American Cyanamid Co.]. Австрал. пат. 159147, 14.10.54

Для очистки водн. р-ров витамина B_{12}, содержащих примеси, р-ры обрабатывают практически нерастворимым в воде соединением циркония, адсорбирующим загрязнения, и отделяют очищ. р-р. Термин витамин B_{12} применяется как родовое понятие для многочисленных, описанных в литературе форм, обладающих физиологич. активностью витамина B_{12}. Ю. В.

26961 П. Способ обогащения витамином B_{12}. Линднер, Кюн (Verfahren zur Anreicherung von vitamin B_{12}. Lindner Fritz, Kühn Karl) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius und Brüning]. Пат. ФРГ 920933, 4.12.54 [Pharmaz. Ind., 1955, **17**, № 2, 68 (нем.)]

Главное затруднение при получении витамина B_{12} (I) из природных исходных в-в, напр. экстрактов печени, фильтратов культур микроорганизмов связано с крайне низким содержанием I в исходных р-рах. При повышении конц-ии I исходных р-ров упариванием и последующим экстрагированием органич. р-рителями, или (во избежание выпаривания больших кол-в жидкости) адсорбированием I непосредственно из исходных р-ров с помощью Al_2O_3, бентонита, кремневой к-ты и т. п. с последующим вымыванием большими кол-вами водн. органич. р-рителей достигалась небольшая конц-ия элюатов, напр. (для угольного адсорбата) 0,16 мкг I в мг. Способом избирательной адсорбции I из экстрактов органов или фильтратов культур микроорганизмов получают сырой продукт, содержащий ~ 1% I, с помощью оксисоединений ароматич. углеводородов с конденсированными бензольными ядрами, напр. нафтолов или оксиантрацена и т. п., предпочтительно α-нафтола, в кислой среде. Дальнейшая очистка и переработка осуществляется относительно просто известными методами. Ю. В.

26962 П. Кобаламины (Cobalamins) [American Cyanamid Co.]. Англ. пат. 708037, 708038, 28.04.54 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 12, ii780 (англ.)]

Кобаламины (Co-содержащие комплексные соединения витамина B_{12}) выделяют из содержащих их жидкостей — экстракта печени, культуральной жидкости Str. aureofaciens и т. п. (после удаления бутанолом

ауреомицина) галоидфенолом, нерастворимым в воде (напр., *n*-хлорфенолом), и извлекают из р-рителя водой после прибавления вторичного или третичного амина (напр., 2,4-диметилпиридина). Водн. р-ры перерабатывают для выделения витамина B_{12}. Ю. В.

26963 П. Препарат инсулина для инъекций продленного действия и метод его получения (Injectable insulin preparation with protracted effect and process for its production) [Novo Terapeutisk Laboratorium A/S]. Инд. пат. 47472, 10.53 [J. Scient. and Industr. Res., 1953, **12**, № 12, 576 (англ.)]

Патентуется препарат инсулина (I) для инъекции продленного действия и способ его получения, основанный на том, что аморфный I в присутствии цинка, кобальта, кадмия, меди, марганца и железа готовится в такой конц-ии, что готовая суспензия содержит $2 \cdot A \cdot 10^{-5}$ *мэкв* металлов в 1 *мл* суспензии; *A* — кол-во м. е. I в 1 *мл* суспензии. Л. М.

26964 П. Получение эргостерина и сопутствующих веществ. Хуммель (Verfahren zur Gewinnung von Ergosterin und Begleitstoffen. Hummel Otto) [Zellstofffabrik Waldhof]. Пат. ФРГ 916847, 21.08.54 [Pharmaz. Ind., 1954, **16**, № 11, 472 (нем.)]

Эргостерин и его спутники, как церебрин дрожжей и жирные к-ты, получают из липоидсодержащего сырья, предпочтительно дрожжей. Измельченные дрожжи экстрагируют горячим CH_3OH, экстракт упаривают до определенного объема. Твердый остаток промывают CH_3OH и полученный фильтрат употребляют для следующей экстракции. Экстракт кипятят 0,5 часа с водн. щелочью, отделяют выпадающий при 20° технич. эргостерин, содержащий дрожжевой церебрин. Технич. эргостерин экстрагируют ацетоном, эфиром или хлф., экстракт доводят до объема, при котором эргостерин остается в р-ре, а церебрин выпадает при 20—30°. В. В.

26965 П. Кетостероидные соединения и способ их выделения и очистки. Веллюз (Method of isolating and purifying keto steroids and new keto steroid compounds. Velluz Leon) [Les Lab. Français de Chimiotherapie]. Канад. пат. 504314, 13.07.54

Смесь кетостероидов, содержащая другие компоненты, обрабатывают в р-ре гидразидом бензиловой к-ты (I). Отделяют осадок гидразона I кетостероидов от растворенных гидразонов I и других инертных компонентов, содержащихся в р-ре и разлагают осадок для выделения очищ. кетостероидов. В частности, таким образом очищают эстрон в р-ре CH_3OH, содержащем CH_3COOH, путем кипячения реакционной смеси для конденсации смеси кетостероидов с гидразидом I и применяя для разложения гидразона I эстрона HCl-газ в органич. р-рителе при нагревании. Смесь 21-эфира 3, 11, 20-трикето-17 α, 21-диоксипрегнана и 21-эфира 11, 20-дикето-3 α, 17 α, 21-триоксипрегнана растворяют в CH_3OH, содержащем CH_3COOH, прибавляют I, кипятят р-р и отделяют выделившийся при охлаждении гидразон I 21-эфира 3, 11, 20-трикето-17 α, 21-диоксипрегнана. Последний растворяют в CH_3COOH и разлагают, прибавляя р-р к р-ру пировиноградной к-ты и выделяют очищ. 21-эфир 3, 11, 20-трикето-17 α, 21-диоксипрегнана. Патентуется ацетат дезоксикортикостерон-1-гидразона. В. В.

26966 П. 14 α, 17 α, 21-триокси-4-прегнен-3, 20-дион и его эфиры. Меррей, Питерсон (14 α, 17 α, 21-trihydroxy-4-pregnene-3,20-dione and esters thereof. Murray Herbert C., Peterson Durey H.) [The Upjohn Co.]. Пат. США 2673866, 30.03.54

Патентуется указанный прегнендион и его эфиры с карбоновыми к-тами, содержащими 1—8 атомов С. О. М.

26967 П. Способ получения продуктов присоединения к 3-ацилокси-5,7,9 (11)-андростатриен-17-онам. Левин, Мак-Интош, Сперо (Verfahren zur Herstellung von 3-Acyloxy-5, 7, 9 (11)-androstatrien-17-on-addukten. Levin Harold, McIntosh A. Vern, Jr, Spero George Basil) [Upjohn Co.]. Пат. ФРГ 892452, 8.10.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 24, 5354 (нем.)]

Продукты присоединения (ПП) к 3-ацилокси-5, 7, 9 (11)-андростатриен-17-онам общей ф-лы (I), (У = О, R — ацил C_{1-8}-монокарбоновой к-ты; R′-остаток малеинового ангидрида или ди-C_{1-8}-алкильного эфира малеиновой к-ты) получают озонированием 17, 20-двойной связи соответствующего ПП из 3,20-ди-ацилокси-5, 7, 9 (11), 17 (20)-прегнатетраена общей ф-лы I, где Y есть [=C(OR)(CH_3)] при т-ре от — 80 до +30° с применением 1—1,25 моля O_3 в органич. р-рителе и разложением полученного озонида, лучше при помощи Zn и CH_3COOH. Так, из ПП малеинового ангидрида к 3β -20-диацетокси-5, 7, 9 (11), 17 (20)-прегнатетраену озонированием O_3 в CH_2Cl_2 и восстановительным расщеплением озонида Zn в CH_3COOH получают соответствующий ПП к 3β-ацетокси-5, 7, 9 (11)-андростатриен-17-ону, $C_{25}H_{28}O_6$, т. пл. 218,5—221° (из CH_3OH); ПП диметилового эфира малеиновой к-ты к 3 β-ацетокси-5, 7, 9 (11)-андростатриен-17-ону, т. пл. 120—130°. Ацетилированием ПП малеинового ангидрида к 3 β-бензоилокси-5, 7, 9 (11)-прегнатриен-20-ону (т. пл. 219—224°) при помощи $(CH_3CO)_2O$ получают соответствующий ПП к 3β-бензоилокси-20-ацетокси-5, 7, 9 (11), 17 (20)-прегнатетраену, т. пл. 165—215°; из последнего соответствующий ПП к 3 β-бензоилокси-5, 7, 9 (11)-андростатриен-17-ону, т. пл. 250—260°. Окислением I органич. надкислотами или H_2O_2 получают ПП к 3-ацилокси-9, 11-оксидо-5,7-андростатриен-17-ону. В. У.

26968 П. Метод получения препарата гепарина, свободного от пирогенов (Verfahren zur Herstellung pyrogeufreier Heparinpräparate) [N. V. Organon]. Швейц. пат. 292249, 16.10.53 [Chimia, 1954, **8**, № 1, 24 (нем.)]

Указанный препарат получают обработкой сильными основаниями (pH 12—14) гепарина, содержащего пирогены. Е. М.

26969 П. Получение аминокислот и продуктов из них (Preparation of amino acids and products therefrom) [Merck and Co., Inc.]. Англ. пат. 692922, 17.06.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 17, 10061—10062 (англ.)]

Свободную от гистаминоподобных в-в и имеющую постоянную чистоту фракцию аминокислот основного характера получают экстракцией моноаминомонокарбоновых к-т (I) из водн. р-ра кислого белкового гидролизата с помощью спиртов, содержащих 3—5 атомов С. I выделяют из спиртового экстракта, который обрабатывают катионообменной смолой, абсорбирующей аминокислоты основного характера. Последние вымываются из смолы р-ром NH_4OH. Основные аминокислоты смешивают с I, триптофаном, глицином и другими важными аминокислотами и разбавляют р-р водой до такого объема, чтобы он содержал 8—12% важнейших природных аминокислот. 1 *кг* казеина, не содержащего золы и влаги, кипятят 20 час. с 3,3 *л* 25%-ной HCl. Смесь концентрируют до сиропообразного состояния (после того, как первоначальный объем уменьшится втрое, т-ру смеси поддерживают ниже 70°), растворяют в ~5 *л* дистилл. воды, фильтруют через тонкий слой угля для отделения нерастворимых гуминовых в-в. Фильтрат, имеющий pH 0,5—1, для уда-

ления избытка к-ты пропускают со скоростью ~ 200 *мл/мин* через колонну длиной 90 *см*, в которую загружен 1 *кг* амберлита IR-4B, обработанного 5%-ной HCl и 10%-ным NaOH и промыванием до pH 7—8. Затем колонну промывают 2—3 *л* воды, которую пропускают с указанной скоростью, до pH 5. Собранную жидкость вместе с промывными водами обрабатывают 10—15 мин. 100 *г* угля; уголь отфильтровывают, фильтрат концентрируют до объема ~ 5 *л* (содержание N составляет 2,8 *г* на 100 *мл*, т. е. менее 3%), охлаждают ~ 8 час. при 0—5°. Выпавший осадок тирозина отфильтровывают. Гидролизат экстрагируют 36 час. 20 объемами C_4H_9OH в полунепрерывном жидкостном экстракторе при 65° и 60 *мм* рт. ст. Бутанольный экстракт, содержащий I, охлаждают ~ 8 час., фильтруют, осадок промывают двумя порциями сухого C_4H_9OH по 250 *мл* и затем двумя порциями эфира по 250 *мл* и сушат до постоянного веса при 55°. Полученная фракция содержит (в %) ~ 15 изолейцина, 31 лейцина, 8 метионина, 11 фенилаланина, 3,5 треонина и 13 валина. Бутанольный экстракт концентрируют до объема 4 *л* и пропускают через колонну длиной 183 *см*, содержащую 2 *кг* амберлита IR-100, со скоростью ~ 300 *мл/мин*. (Колонну подготавливают введением амберлита в трубку длиной 244 *см* и диам. 6 *мм*, наполовину наполненную водой, промывают дистилл. водой до тех пор, пока промывная жидкость не станет бесцветной, пропускают сначала 6 *л* 20%-ного NH_4OH со скоростью 300 *мл/мин*, затем 20 *л* дистилл. воды). Затем из колонны вымывают адсорбированные аминокислоты с помощью 6 *л* 20%-ного NH_4OH. В собранной жидкости, сконцентрированной до объема ~ 1,75 *л*, находится 90% аминокислот основного характера, содержащихся в казеине: 25 *г* аргинина, 25 *г* гистидина и 70 *г* лизина. Соответственную фракцию основных аминокислот разбавляют до 4 *л*, из р-ра удаляют O_2 и добавляют 250 *г* фракции I, 118 *г* глицина, 9 *г* DL-триптофана и 23 *г* DL-метионина. Прибавлением ~ 28 *мл* конц. HCl доводят pH р-ра до 6,5—7, затем р-р обрабатывают 50 *г* угля, фильтруют, разбавляют до 5 *л*, удаляют пирогенные в-ва и стерилизуют. Получают р-р, содержащий (в %) 5 аргинина, 3 гистидина, 7,4 изолейцина, 17,2 лейцина, 9 лизина, 8,5 метионина, 6 фенилаланина, 1,5 треонина, 0,9 триптофана, 5,3 валина и 22,6 глицина. И. Ш.

26970 П. Способ приготовления чистых кристаллических солей пенициллина. Сенкус (Process of preparing pure crystalline salts of penicillin. Senkus Murray) [Commercial Solvents Corp.]. Канад. пат. 506272, 5.10.54

Для получения чистых кристаллич. солей пенициллина (I) к р-рам сырых солей K, Rb, NH_4 I или относительно чистому р-ру Na-соли I прибавляют для высаливания растворимые в воде соли Na, K, Rb и NH_4, соответствующие соли I в р-ре, в конц-иях более высоких, чем конц-ия соли I, и извлекают алкоголем, не смешивающимся с водой, установив pH смеси 6—7; отделяют алкогольный слой, устанавливают pH в нем 4—8,5 с помощью гидроокиси, карбоната или бикарбоната металла, содержащегося в соли I, отгоняют алкоголь при т-ре не выше 40°, пока конц-ия соли I в остатке не будет соответствовать насыщ. р-ру при 20°, кристаллизуют и отделяют чистую кристаллич. соль I. Ю. В.

26971 П. Бигуанидные соли пенициллина. Вейденгеймер, Риттер (Biguanide salts of penicillin. Weidenheimer Joseph F., Ritter Lawrence) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2631146, 10.03.53

Патентуются соли пенициллина и соединений общей ф-лы: R'HNC(NH)NHC(NH)NR''R''', где R' — алкил, моноциклич. арил, моноциклич. галоидоарил, дициклич. арил; R'' —H, алкил, моноциклич. арил, моноциклич. хлорарил и дициклич. арил; R''' — H или алкил. О. М.

26972 П. Соли пенициллина и замещенного циклогексиламина и способы их получения. Купер (Substituted cyclohexylamine salts of penicillin and methods of preparing same. Cooper Douglas E.) [Bristol Lab., Inc.]. Канад. пат. 506258, 5.10.54

Патентуются соли пенициллина (I) и амина общей ф-лы R' — R — NH_2, в которой R — циклогексильное кольцо, а R' — один из радикалов: низший алкокси-, 4-циклоалкил-, 4-амино-, 4-арил-, 4-(4'-аминоциклогексил)- или 2-метил-, 2—5-изопропилиден радикал и способ получения этих солей, состоящий в р-ции указанного амина (или его соли) с I (или его солью) и выделении образовавшейся соли I. Ю. В.

26973 П. Способ очистки пенициллина X. Ходж (Process for refining penicillin X. Hodge Edward B.) [Commercial Solvents Corp.]. Канад. пат. 506099, 28.09.54

Способ получения чистого кристаллич. К-пенициллина-X (I) из смеси пенициллинов, образовавшейся в культуральной жидкости и содержащей преобладающее кол-во I, состоит в приготовлении конц. р-ра К-солей из указанной смеси, а также в обработке смеси р-рителем типа вторичного алифатич. спирта с 3—6 атомами C, охлаждении и кристаллизации термостойкого I. В частности, конц. р-р, в котором пенициллиновая смесь содержится в кислотной форме, обрабатывают водорастворимыми щел. К-соединениями до нейтр-ции. К водн. р-ру К-солей прибавляют указанный спирт и в качестве высаливающего агента К-соль, имеющую нереакционноспособный анион; спиртовый слой далее отделяют и концентрируют. При наличии в смеси I и К-пенициллина G с преобладающим кол-вом I указанный спирт. р-р подвергают дистилляции до тех пор, пока конц-ия I не превысит насыщения р-ра, и прерывают дистилляцию прежде, чем конц-ия К-пенициллина G достигнет насыщения р-ра, и отделяют совершенно чистый кристаллич. I из полученного конц. р-ра. Ю. В.

26974 П. Извлечение стрептомицина. Уик, Вандер-Брук (Streptomycin extraction. Wick Arne N., Vander Brook Milton J.) [The Upjohn Co.]. Пат. США 2701795, 8.02.55

Стрептомицин после адсорбции на угле вымывают кислым водн. р-ром кетона и осаждают из элюата повышением конц-ии взятого кетона. Ю. В.

26975 П. Способ очистки стрептомицина. Уинстен (Method of pyrifying streptomycin. Winsten Walter A.) [Schenley Industries, Inc.]. Канад. пат. 505505, 31.08.54

Для уменьшения гистаминной активности, зависящей от наличия гистамина и гистаминоподобных примесей в водн. р-ре стрептомицина, последний обрабатывают не в щел. условиях р-ром Br_2 (I) при ~20° и атмосферном давлении в течение ~15 мин., поддерживая pH ~ 7, и удаляют избыток I; в частности, применяют водн. р-р, содержащий 2 *мл* I в 100 *мл* воды, или р-р I в хлф. Содержащийся в конечном нейтрализованном р-ре стрептомицин адсорбируют из р-ра активированным углем и извлекают подкисленным водн. ацетоном. Ю. В.

26976 П. Фильтрование раствора стрептомицина, содержащего культуральную жидкость. Хара (Filtration of a solution of streptomycin containing fermented liquor. Hara Tsuyoshi). Япон. пат. 149, 11.01.54 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 21, 13175 (англ.)]

Раствор стрептомицина обрабатывают 1% $CaCl_2$ и 2% Na_2HPO_4, прибавляют NaOH до pH > 7 и отфильтровывают осадок. Ю. В.

26977 П. Лекарственные средства (содержащие стрептомицин) для борьбы с патогенными организмами. Татчер, Мак-Лейн (Therapeutic agents used in the treatment of pathogenic organisms. Thatcher Frederick S., McLean John T.) [Ayerst, McKenna and Harrison Ltd]. Канад. пат. 506413, 12.10.54

Патентуются терапевтич. составы, содержащие стрептомицин (I) и сульфаниламиды, причем в некоторые составы входит также краситель (II) с бактериостатич. свойствами; упомянуты комбинации составов, содержащие: I, сульфаниламид и II; I и сульфатиазол; I, сульфадиазин и II. Ю. В.

26978 П. Способ получения растворов, содержащих тиротрицин, стрептомицин или дигидрострептомицин. Вейссенбургер (Verfahren zur Herstellung von Tyrothricin und Streptomycin bzw. Dihydrostreptomycin enthaltenden Lösungen. Weißenburger Helmut) [Byk-Gulden Lomberg, Chemische Fabrik G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 915851, 21.08.54 [Pharmaz. Ind., 1954, **16**, № 11, 473 (нем.)]

Установлено, что для получения прозрачных р-ров тиротрицина, стрептомицина или дигидрострептомицина, наряду с поверхностноактивной четвертичной аммониевой солью, необходимо применять многовалентный алифатич. алкоголь и особенно спирты, имеющие гидроксил у каждого углеродного атома, при этом наиболее пригодными являются этиленгликоль и глицерин. Такие р-ры снижают свою активность медленно даже в термостате, особенно же на холоду. Так, активность стрептомицина и дигидрострептомицина в течение 2,5 месяцев в термостате снизилась не более чем на 20%. С. Б.

26979 П. Способ получения соли дигидрострептомицина и изоникотинилгидразона пировиноградной кислоты. Каррара (Method for preparing dihydrostreptomycin salt of pyruvic acid isonicotinyl hydrazone. Carrara Gino). Канад. пат. 505807, 14.09.54

Соль дигидрострептомицина (I) и изоникотинилгидразона пировиноградной к-ты (II) формулы (III): $[n\text{-}(C_5H_4N) - CONHN = C(CH_3)COOH]_3 \equiv$ дигидрострептомицин получают взаимодействием водн. р-ра щел. или щел.-зем. соли II (напр., Na-соли II) с водн. р-ром эквивалентного кол-ва соли минер. к-ты I (напр., сульфата I), фильтрованием, упариванием полученного р-ра досуха при 20°, растворением остатка в безводн. CH_3OH и осаждением III эфиром. Р-р соли II получают взаимодействием эквимолекулярных кол-в пировиноградной к-ты и изоникотинилгидразина в воде или CH_3COOH и действием на полученный II эквивалентным кол-вом водн. р-ра гидроокиси щел. или щел.-зем. металла. III может быть получена другим равнозначным хим. путем. Ю. В.

26980 П. Способ получения незамещенного или замещенного в фенильной группе 1-фенил-2-аминопропандиола-1,3. Кересть, Вольф (Process for the production of unsubstituted or in the phenylgroup substituted 1-phenyl-2-amino-1 : 3-propandiols. Keresztу, Wolf) [Chinoin Gyogyszer es Vegyeszeti Termekek Gyara Rt.]. Англ. пат. 699820, 18.11.53 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 4, 441 (англ.)]

Способ состоит в восстановлении альдегидов общей ф-лы $XC_6H_4CH(OR')CH(N=R'')CHO$ (R' — алкил, аралкил, или циклоалкил, R'' — остаток дикарбоновой к-ты, а X — H или NO_2) в соответствующие спирты и последующем отщеплении R' и R'' с образованием групп OH и NH_2 соответственно. Восстановлением DL-*трео*-2-фталимидо-1-метокси-1-фенилпропаналя посредством (*изо*-$C_3H_7O)_3Al$ в кипящем *изо*-C_3H_7OH получают DL-*трео*-2-фталимидо-1-метокси-1-фенилпропанол-3 (т. пл. 108—110°), который с N_2H_4 в кипящем абс. сп. дает фталгидразид и DL-*трео*-2-амино-1-метокси-1-фенилпропанол-3. Аналогично получают соответствующие *n*-нитрофенилпроизводные. Получены также DL-*трео*-2-амино-1-фенилпропандиол-1,3 и его *n*-нитробензилпроизводное, т. пл. 193—194°, DL-*трео*-2-амино-1-*n*-нитрофенилпропандиол-1,3 и его *n*-нитробензоильное производное и соответствующие L-*трео*-соединения. Я. К.

26981 П. Выделение хлортетрациклина. Пайдакс, Старберд (Isolation of active compound. Pidacks Charles, Starbird Edward E.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 497485, 3.11.53

Способ выделения хлортетрациклина (I) из ферментативных жидкостей путем хроматографич. адсорбции I (адсорбенты: активированный уголь, MgO), отмывки сорбированного I подкисленным органич. р-рителем избирательного действия, конц-ии фракций, содержащих I, извлечения из них I *н*-бутанолом, концентрирования экстракта и осаждения I абс. эфиром, промывки осадка, подкислении HCl-кислотой (pH 2—3) и отделения воды сублимацией. В результате получают хлоргидрат I. Н. П.

26982 П. Составы из антибиотика окситетрациклина с тиолутином. Инглиш (Oxytetracycline thiolutin antibiotic compositions. English Arthur R.) [Chas. Pfizer and Co., Inc.]. Канад. пат. 503591, 8.06.54

Патентуются составы из антибиотика окситетрациклина (I) и тиолутина (II) в отношениях 90—10 вес.% HCl-соли I и 10—90 вес.% II; 90—50 вес.% HCl-соли I и 10—50 вес.% II; 10—90 вес.% I, остальное II. Ю. В.

26983 П. Лечебные составы из окситетрациклина и карбомицина. Инглиш (Oxytetracycline-carbomycin compositions. English Arthur R.) [Chas. Pfizer and Co., Inc.]. Канад. пат. 503592, 8.06.54

Бактериологически активные составы из антибиотиков окситетрациклина (I), карбомицина (II) и их солей, содержат от 5 до 95 вес. ч. HCl-соли I и от 95 до 5 вес. ч. HCl-соли II. Ю. В.

26984 П. Способ получения карбонатов эритромицина. Мерфи (Method of preparing erythromycin carbonates and the erythromycin carbonates resulting from said method. Murphy Hubert W.) [Eli Lilly and Co.]. Канад. пат. 506308, 5.10.54

Патентуется способ получения карбонатов эритромицина, в частности эритромицинметилкарбоната и эритромицинпропаргилкарбоната, взаимодействием эритромицина с эфирами хлоругольной к-ты ф-лы ClCOOR, где R — алифатич. или аралифатич. радикал. Ю. В.

26985 П. Способ выделения компонентов боярышника. Хагедорн (Verfahren zur Isolierung von Inhaltsstoffen des Weißdorns. Hagedorn Paul) [Willmar Schwabe G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 908908, 12.04.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 37, 8400 (нем.)]

Компоненты боярышника выделяют экстракцией ягод водн. метанолом, удалением сахара ферментацией, упариванием очищ. экстракта и обработкой сухого остатка ацетилирующими реактивами, напр., уксусным ангидридом. Продукт р-ции после перекристаллизации из спирта имеет т. пл. 97—99°. Л. М.

26986 П. Метод устранения горечи крушины (Cascara Sagrada). **Дейви** (Method of debitterization of cascare sagrada. Davy Edward D.). Пат. США 2682533, 29.06.54

Готовят водн. экстракт коры Rhamnus Purshiana, упаривают до консистенции густого сиропа в горячем виде и для удаления горьких в-в растворяют его в ацетоне с добавкой такого кол-ва воды, чтобы получен-

ная смесь была подвижной и чтобы кол-во воды соответствовало действию указанного р-рителя. С. Б.

26987 П. Получение инсулина (из поджелудочной железы). Максуэлл, Хинкел (Preparation of insulin. Maxwell Loyal C., Hinkel William P.) [Armour and Co.]. Пат. США 2695861, 30.11.54

При извлечении инсулина из поджелудочной железы смесью органич. р-рителя с водой применяют такие конц-ии органич. р-рителя, которые благоприятствуют растворению инсулина сравнительно с панкреатич. ферментами, подкисляют смесь H_3PO_4 до pH 2,5—4,0, к экстракту инсулина прибавляют NH_3 до pH 5,5—8,5 для осаждения фосфатов аммония и отделяют осажденные соли. Ю. В.

26988 П. Холодильное устройство и способ для замораживания жидкостей (плазмы). Лазар (Shell freezer and method of freezing liquids. Lazar Joseph H.) [Refrigeration Systems, Inc.]. Пат. США 2655007, 13.10.53

Патентуется аппарат для замораживания плазмы, в котором сосуды с жидкостью закрепляются на пластинах, вращающихся вместе с валом в ванне хладагента с т-рой —40°. Спец. устройство вне холодильника служит для нагревания горлышек сосудов до т-ры, лежащей выше точки замерзания плазмы. Ю. П.

26989 П. Способ гидрофилизации сульфамидов (Verfahren zur Hydrophilisierung der Sulfonamide) [C. F. Boehringer und Söhne G. m. b. H.]. Австр. пат. 174151, 10.03.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 5, 1074 (нем.)]

Обрабатывают сульфамиды, напр. сульфаниламид (I) или сульфапиридин в любой последовательности сахарами, альдегидами и SO_2 или сульфитами. Напр., при смешении горячего р-ра (90°) I (86 *г*) и глюкозы (90 *г*) в 300 *мл* воды с 52 *г* $NaHSO_3$, нагревании смеси в течение 15 мин. до кипения, прибавлении 45 *мл* 30%-ного CH_2O и непродолжительного кипения образуется прозрачный р-р со слабокислой р-цией; после отгона воды в вакууме получают прозрачную гомог. сиропообразную массу. Гидрофилизированные сульфамиды дают устойчивые водн. р-ры, обладающие нейтр. или слабокислой р-цией. Новые продукты обладают повышенной способностью к всасыванию без побочного действия; они пригодны для принятия в больших дозах (ударная терапия). Е. Д.

26990 П. Устойчивые растворы физостигмина. Миллер (Stable solution of physostigmine. Miller Clemmy O.) [Kremers-Urban Co.]. Канад. пат. 503585, 8. 06. 54

Описаны лечебные составы, приготовленные на воде, свободной от растворенного воздуха и содержащие 0,6—1,2 *г/л* салицилата физостигмина (I), действующего на мускульные спазмы, и 0,2—10 *г/л* растворимого в воде стабилизатора для предотвращения разложения I остатком содержащегося в воде воздуха; pH р-ра ~3,5. В частности, приведен состав, содержащий 0,2—5 *г/л* I, 0,1—0,6 *г/л* $NaHSO_3$ для предотвращения разложения I, 0,1—0,6 *г/л* сульфата атропин. для устранения нежелательных побочных р-ций I и воду в кол-ве, достаточном для парэнтерального введения. Для получения указанных водн. р-ров I из воды удаляют в автоклаве воздух, растворяют в воде восстановитель, прибавляют соль I, выдерживают р-р на прямом солнечном свете при pH 3,4—6,5 и вытесняют воздух над р-ром в автоклаве инертным газом; приведен вариант с прибавлением к р-ру NaCl для получения изотонич. р-ра. В. У.

26991 П. Способ получения негемолизирующих растворов сапонина для вливаний. Меркель (Verfahren zur Herstellung nicht haemolysierender Injektionslösungen von Saponinen. Merkel Johannes). Пат. ГДР 6488, 29.01.54

Способствующие всасыванию лекарственных средств негемолизирующие р-ры щел. или щел.-зем. солей эсцина (из Aesculus hippocastanum) получают смешением спирт. р-ра эсцина со спирт. р-ром едкой щелочи, полученный осадок щел. соли эсцина после промывки и сушки растворяют в рассчитанном кол-ве воды. К этому р-ру прибавляют суспензию рутина или другого в-ва со свойствами витамина P (напр., кверцетина) в рассчитанном кол-ве и после прибавления щел. или щел.-зем. гидроокиси переводят в р-р и устанавливают на pH 7 прибавлением органич. (лимонной) или минер. (H_3BO_3) к-ты. Действующее начало может быть известным способом (напр., конц-ией и сушкой в вакууме) выделено в твердой форме; при повторном растворении твердого в-ва в воде получают р-ры для вливаний желаемой конц-ии. К профильтрованному р-ру 5 *г* эсцина в 100 *г* CH_3OH при хорошем размешивании тонкой струей приливают 25 *г* 2 н. метиловоспиртового р-ра KOH или NaOH, охлаждают и оставляют стоять при —10°. Прозрачный р-р декантируют, а лимонно-желтый осадок суспендируют в 10-кратном кол-ве смеси ацетона с эфиром (1 : 1) при 0°; вновь декантируют, еще раз повторяют эту обработку и сушат. 3 ч. высушенной при 60° порошкообразной Na- или K-соли эсцина, полученной таким образом, растворяют в 50 ч. дистилл. воды, прибавляют 1,5 ч. тонкорастертого рутина или другого в-ва с характером витамина P, а затем 30 ч. 0,1 н. NaOH или KOH. Суспендированный рутин растворяют нагреванием, охлаждают и прибавлением тонкоизмельченного порошка лимонной к-ты или H_3BO_3 устанавливают pH 7 и доводят дистилл. водой до 100 ч. В. У.

26992 П. Стероидные составы и способ их получения. Ленс, Полдерман (Steroidal composition and method of preparing same. Lens Jan, Polderman Jacobus) [Organon, Inc.]. Пат. США 2687981, 31.08.54

Препараты, выдерживающие стерилизацию и пригодные для вливаний, содержат в качестве активной компоненты стероидные гормоны и обладают длительным терапевтич. действием вследствие применения гормонов в тонкоизмельченном состоянии. Указанные препараты применяют для вливания в виде эмульсии в водн. среде в присутствии нейтр. смачивающего средства, причем гормоны в состав эмульсии входят в форме р-ра в органич. р-рителе; в качестве р-рителя применяют бензиловый спирт и его смесь с фенилсалицилатом или тимолом, остающиеся в жидком состоянии при 20°. Эти р-рители в воде растворимы значительно больше гормонов, нетоксичны и нелетучи в условиях стерилизации. Смачивающее средство способствует образованию стойкой эмульсии р-ра гормона в органич. р-рителе в водн. среде. Водн. среда, смачивающее средство, органич. р-ритель и гормон берутся в кол-вах, достаточных для поддержания эмульсированного состояния. При инъекции указанной эмульсии активная компонента ее превращается в суспензию твердого гормона в жидкости организма. В. У.

26993 П. Лечебные составы. Термон, Кунин (Therapeutic compositions. Thurmon Francis M., Kunin Robert) [Rohm and Haas Co.]. Канад. пат. 503874, 22. 06. 54

Лечебные составы содержат тесную смесь из следующих тонкоизмельченных в-в: состав 1 — нерастворимой катионообменной сульфированной стирольной смолы сетчатой структуры в ее кислотной форме (I) и эквивалентного кол-ва нерастворимой анионообменной смолы в форме основания, четверичные аммониевые группы которого связаны метиленовыми группами со стирольным ядром смолы (II) сетчатой структуры нераствори-

мого сополимера метакриловой к-ты — дивинилбензола в кислотной форме (III), нерастворимого анионообменного продукта конденсации дифенилолалкана-CH_2O-полиэтиленполиамина в форме его основания (IV), причем кол-ва III и IV стехиометрически эквивалентны; весовые отношения I + II к III + IV в пределах от 2 : 1 до 1 : 5; состав 2 — нерастворимой катионообменной сульфированной фенолформальдегидной смолы в ее кислотной форме (V) и в-в, отвечающих II, III и IV состава I в тех же стехиометрич. отношениях; вес. отношения V + II к III + IV в пределах от 2 : 1 до 1 : 5. Патентуются также смеси, в которых указанный состав 2, в кол-ве 10—60% от веса смеси, диспергирован в гидрофильном основании. Ю. В.

26994 П. Анестетические ветеринарные препараты (Veterinary anaesthetic preparations) [Imperial Chemical Industries of Aust. and N. Z. Ltd]. Австрал. пат. 149613, 22.01.53

Предлагаются композиции, состоящие из водн. взвесей 2-(β-нафтокси)-этанола (I), к которым прибавлено 5—75% от веса I производного барбитуровой к-ты в форме свободной к-ты общей ф-лы: RR′CCONHC(X)-NHCO, где R — алкил, алкенил, циклогексенил, R′ — алкил, алкенил, а X означает O или S. О. М.

См. также: Синтетич. **соед.** 25502, 25585, 25593, 25602—25605, 25616, 25626, 25627, 25630, 25634, 25636, 25640, 25648, 25650, 25653, 25656, 25671, 25672, 25684, 25694—25697, 25702, 25704, 25707, 25712—25715, 26018, 26059; 9224Бх, 9236Бх, 9308Бх, 9310Бх. Природные в-ва 25772, 25780, 25783, 25786, 25787, 25789, 25805—25807, 25812, 25813, 25817, 25818, 26022, 26038, 26042; 8441Бх, 8451Вх, 8758Бх, 9120Бх, 9121Бх, 9277Бх, 9297Бх

ФОТОГРАФИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

26995. Усадка основы кинопленок. Ф о р д а й с, К а л х у н, М о й е р (Shrinkage behavior of motion-picture film. F o r d y c e C. R., C a l h o u n J. M., M o y e r E. E.), J. Soc. Motion Picture and Telev. Engrs, 1955, **64**, № 2, 62—66 (англ.)

Приводятся данные, характеризующие величины усадки современных кинопленок на триацетатной основе, вырабатываемых фирмой Eastman [Kodak Co. Триацетатная основа применяется как для 35-*мм*, так и для 16-*мм* позитивных и негативных, цветных и черно-белых пленок. Позитивные и негативные 35-*мм* пленки дают усадку через 3 года после изготовления на 0,3% (в продольном направлении). Примерно те же величины усадки имеют 16-*мм* позитивные кинопленки. Исходя из допущения, что величина усадки пропорциональна кол-ву испарившегося из пленки остаточного р-рителя, и зная его начальное содержание в пленке, методом экстраполяции рассчитали максим. величину усадки для пленок Кодак, которая оказалась равной 0,6% в продольном и 0,7% в поперечном направлениях. Наиболее низкие величины усадки имеют ацетопропионатные пленки типа кодахром. После очень длительного времени хранения усадка этих пленок достигает 0,3% в продольном и 0,4% в поперечном направлениях. Даны 14 графиков, характеризующих усадку различных типов пленки Кодак после выдерживания как в мягких, так и в жестких условиях хранения и после эксплуатации. Б. К.

26996. Применение синтетических смол для изготовления фотопленок. А о к и (寫眞工業とプラスチツクス．特にフイルムベースについて．青木康一), プラスチツクス, Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1954, 5, № 3, 11—14 (япон.)

В последнее время нитроцеллюлоза, ацетилцеллюлоза и диацетилцеллюлоза вытесняются в фото- и кинопромышленности триацетатом целлюлозы, обладающим лучшими механич., термич., водостойкими и другими свойствами. Даются сравнительные данные физ. свойств пленок, изготовленных из эфиров целлюлозы, поливинилхлорида или полиэфирных смол, и краткая характеристика фотопленок, выпускаемых фирмами Кодак и Дюпон. В. И.

26997. Проявление малочувствительных пленок в проявителе фабофин. К ё п п е (Entwicklung geringempfindlicher Filme in Fabofin. K o e p p e H. H.), Photo-Techn. und-Wirtsch., 1955, **6**, № 7, XXIV (нем.)

Даны сведения о применении малочувствительных пленок и их обработке. Приведены графики зависимости коэфф. контрастности от продолжительности проявления для пленок изопан FF (13/10° DIN), адокс КВ 14 (14/10° DIN) и перграно (12/10° DIN) в проявителе фабофин. К. М.

26998. О важности правильного фиксирования и промывки для сохраняемости фотоотпечатков. Э й х л е р, Х э в к е р (Wichtig für die Haltbarkeit von Photos ist das richtige Fixieren und Wässern. E i c h l e r W., H ö v k e r G.), Photo-Techn. und -Wirtsch., 1955, **6**, № 7, XXI—XXIII (нем.)

Подробное описание рационального процесса обработки фотоотпечатков. После проявления — останавливающий 2%-ный р-р уксусной к-ты в т фиксирование 5 мин. (состав фиксажа — тиосульфата натрия 200 *г*, метабисульфита калия 20 *г*, воды до 1 *л*); промежуточная обработка в 1%-ном р-ре соды, 1 мин. (для сокращения времени промывки); промывка 30 мин. При фиксировании и промывке отпечатки находятся во вращательном движении, для чего применяется спец. прибор. В результате такой обработки достигается практически неограниченная сохраняемость фотографич. изображений. К. М.

26999 П. Поверхность для отлива основы пленки (Film casting surfaces) [Celanese Corp. of America]. Англ. пат. 693717, 8.07.53 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 3, 259 (англ.)]

Поверхность барабана отливочной машины для производства основы без поверхностных дефектов покрывается зеркальной подложкой путем нанесения на поверхность барабана кроющего слоя из производных целлюлозы (нерастворимого в воде, но растворимого в ацетоне, способного к омылению сложного эфира (ацетата) целлюлозы) и хим. изменения поверхности нанесенного слоя проведением р-ции с щел. омыливающим в-вом. Этот реагент наносится на поверхность в виде пасты в смеси с пленкообразующим в-вом (водорастворимый простой эфир целлюлозы, напр. метил- или этилцеллюлоза в щел. р-ре CH_3OH), не подверженным действию реагента. Нанесенная паста образует на поверхности временный слой, который может быть удален после достижения желаемой степени обработки поверхности. Л. К.

27000 П. Идентификация фотографических материалов. Т о л б о т (Identification of photographic materials. T a l b o t R. H.) [Kodak Ltd]. Англ. пат. 701281, 23.12.53 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 5, 577 (англ.)]

Патентуется фотографич. материал, включающий подложку из эфира целлюлозы (ацетат, пропионат, бутират и т. п., смешанные эфиры целлюлозы, нитроцеллюлоза) и один или несколько галоидосеребряных эмульсионных слоев, отличающийся тем, что подложка содержит флуоресцирующий в УФ-лучах антрацен в кол-ве 0,01—0,20 вес.%. С. Б.

27001 П. Способ нанесения слоя на материал в виде ленты. Б е г и н (Method of coating strip material.

Beguin A. E.) [Kodak Ltd]. Англ. пат. 716080, 29.09.54 [J. Appl. Chem., 1955, 5, № 4, 597 (англ.)]

Материал, имеющий форму ленты, движется перед приспособлением, при помощи которого на материал наносится полоска вытекающего состава для получения слоя. Эта полоска, находящаяся между приспособлением для нанесения слоя и лентой материала с двух сторон, подвергается давлению газа 0,25—12,5 *см* вод. ст. Применение этого способа к изготовлению фотографич. пленки не приводится. К. М.

27002 П. Клей для фотопленок. Мори, Индзима (Adhesive. Mori Tomiharu, Iijima Kenzo) [Konishi Photographic Industries Co.]. Япон. пат. 2093, 19.04.54 [Chem. Abstrs, 1955, 49, № 3, 2122 (англ.)

Льняное масло (300 *г*) и $(=CHCO)_2O$ (250 *г*) нагревают в течение нескольких часов при 200° до получения конденсированного продукта. Смесь 7 ч. продукта конденсации и 3 ч. поливинилацетата разбавляют ацетоном до получения 50%-ной пасты, к которой прибавляют 10 ч. *m*-$C_6H_4(NH_2)_2$. В результате получают адгезив, затвердевающий при 20°. К. М.

27003 П. Производные желатины. Юцн, Фрейм (Gelatin derivatives. Jutzy Henry C., Frame Gordon F.) [Canadian Kodak Co., Ltd]. Канад. пат. 507142, 9.11.54

Патентуется производное желатины, которое получают взаимодействием желатины с ангидридом двухосновной к-ты — фталевой, янтарной, малеиновой или хлор-, бром- и сульфопроизводными этих ангидридов в водн. среде при pH 7—12 и т-ре 30—70°, напр. в водн. р-р желатины прибавляют в течение 15 мин. малеиновый ангидрид при pH 10 и т-ре 40° при перемешивании. И. Э.

27004 П. Фотографические эмульсии для прямого получения позитивов. Филлипс, Уэлфорд (Direct positive photographic emulsions. Phillips H., Welford S. F. V.), [Ilford, Ltd]. Англ. пат. 707704, 21.04.54 ([J. Appl. Chem., 1954, 4, № 9, II 384 (англ.)]

Эмульсию, содержащую AgCl, AgJ и комплексное соединение галоидной соли щел. металла или аммония с Rh (0,01—0,2 вес.% от AgCl), подвергают хим. или физ. вуалированию, напр. 20,4 *кг* желатиновой эмульсии, содержащей 446 *г* AgCl и 1,06 *г* AgJ, нагревают с 315 *мл* 1%-ного водн. CH_2O в течение 45 мин. при 50° и pH 7,8 и после доведения до pH 6,25 добавляют р-р 0,108 *г* $RhCl_3$ в 4,2 н. р-ре NaCl. С. Б.

27005 П. Способ изготовления светочувствительных эмульсий (Verfahren zur Herstellung lichtempfindlicher Emulsionen) [C. Schleussner Fotowerke G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 889260, 10.09. 53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 38, 8730 (нем.)]

Патентуется способ изготовления фотографич. эмульсий, отличающийся тем, что во время образования галоидного серебра и его последующего созревания эмульсию подвергают действию высокочастотных колебаний (более высокой частоты, чем частота звуковых колебаний) и одновременно охлаждают до более низкой т-ры, чем обычно принято при изготовлении эмульсий. Действие высокочастотных колебаний может быть усилено наличием в эмульсии стеклянного порошка или стеклянных перлов. С. Б.

27006 П. Способ сенсибилизации галоидосеребряных желатиновых эмульсий смесями красителей. Мис (Verfahren zum Sensibilisieren von Halogensilber-Gelatineemulsionen mit Farbstoffgemischen. Mees Charles Kenneth) [Kodak A.-G.]. Пат. ФРГ 887907, 27.08.53 [Chem.Zbl., 1954, 125, № 42, 9673 (нем.)]

В качестве основного сенсибилизатора при сверхсенсибилизации применяют, карбоцианин, производный бензотиазола или бензоселеназола, замещ. в *мезо*-положении, в частности, CH_3- или C_2H_5-группой, напр., 1,1-диметил-*мезо*-этилтиакарбоцианиниодид; в качестве сверхсенсибилизатора применяют замещ. в *мезо*-положении 6,7,6',7'-дибензотиакарбоцианин, напр. 1,1'-диэтил-*мезо*-метил-6,7, 6',7'-дибензотиакарбоцианинхлорид. С. Б.

27007 П. Стабильная галоидосеребряная фотографическая эмульсия и способ ее изготовления (Emulsion photographique stable aux halogénures d'argent, et procédé de préparation de cette émulsion) [Kodak Soc. An.]. Швейц. пат. 285168, 5.01.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 38, 8730 (нем.)]

В качестве стабилизаторов галоидосеребряных фотографич. эмульсий предложены комплексные соединения Pd (I) общей ф-лы R_mPdX_n (R — H, NH_4 или щел. металл; X — галоид; *m* = 2—3; *n* = 4 или 6), напр., $(NH_4)_2PdCl_6$, $(NH_4)_2PdBr_6$ и $(NH_4)_2PdCl_4$. I вводят в эмульсию в кол-ве 0,2—0,5 *мг* на 1 *л*. С. Б.

27008 П. Фотографические антивуалирующие вещества и стабилизаторы эмульсий. Паджет (Photographic anti-fogging agents and emulsion stabilizers. Paget H. P. D.) [Imperial Chemical Industries, Ltd]. Англ. пат. 701055, 16.12.53 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 5, 576 (англ.)]

Патентуется способ улучшения свойств галоидосеребряной эмульсии, включающий обработку эмульсии небольшим кол-вом 2-тиолптеридина. К иодобромосеребряной эмульсии добавляют р-р 4-N-метилоктадециламино-3-*n*-анизоилацетаминобензойной к-ты и 4-окси-2-тиолптеридина, после чего эмульсию наносят на стеклянные пластинки. С. Б.

27009 П. Способ изготовления светочувствительных слоев, в которых скрытое изображение проявляется при нагревании. Вейде (Verfahren zur Herstellung lichtempfindlicher Schichten, deren latentes Bild durch Einwirkung von Wärme entwickelbar ist. Weyde Edith) [Agfa A.-G. fur Photofabrikation]. Пат. ФРГ 888045, 27.08.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 45, 10395 (нем.)]

Патентуются светочувствительные слои, содержащие соль Ag и такие в-ва, которые сами по себе или в присутствии щелочи восстанавливают экспонированные соединения серебра до Ag, напр., обычные проявляющие в-ва, гидразин и его производные, в частности фенилгидразинкарбоновая к-та, семикарбазид, кислый гидразид и т. п. После экспонирования, даже со стороны подложки, проявление протекает в несколько секунд. Часто возникающее при этом окрашивание неосвещенных участков настолько мало, что сохраняется достаточный контраст между экспонированными и неэкспонированными участками. Продолжительность проявления может быть сокращена добавлением в-в, которые при нагревании отщепляют воду и образуют соединения со щел. свойствами, напр. мочевины. Предлагаемые слои применимы, главным образом, в процессах фоторегистрации. С. Б.

27010 П. Фотографические материалы, содержащие диалкиламинобензилиденовые красители (Photographic materials containing dialkylaminobenzylidene dyes) [Kodak Ltd]. Англ. пат. 706084, 24.03.54 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1954, 70, № 6, 252 (англ).]

Красители общего строения $R''' - COCCN = CH(-CH = CH)n - D - NR'R''$ (D — *n*-ариленовая группа бензольного ряда; R' и R'' — алкил; R''' — замещ. или незамещ. бензольное ядро; *n*=0 или 1) обесцвечивают водн. р-рами сульфита. С. Б.

27011 П. Фотографические галоидосеребряные эмульсии с синтетическими полимерами. Слон (Photographic silver halide emulsions of synthetic polymers. Sloan Clifford K.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2678884, 18.05.54

Патентуется способ повышения светочувствительности галоидосеребряных эмульсий, заключающийся в том, что водн. суспензию галоидного серебра в синтетич. гидрофильном OH-содержащем полимере, включающем множество повторяющихся звеньев — CH_2 — — CHOH—, нагревают до 80—200° в присутствии N-содержащего основания (I), которое образует комплекс с Ag^+ и действует как р-ритель галоидного серебра. I выбирают из группы, включающей NH_3, первичные, вторичные или третичные алифатич. амины, циклоалифатич. амины, пиридин, пиперидин и морфолин, в конц-ии 0,1—2,5 *Н*. Процесс проводят при неактиничном свете. С. Б.

27012 П. Фотографическая бумага, способ ее изготовления и отпечатки на ней. Джеймс (Papier photographique sensible, procédé pour sa préparation et épreuves photographiques obtenues sur ce papier. James John M.) [Kodak-Pathé, Kodak Ltd]. Франц. пат. 1026863, 5.05.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 25, 5673 (нем.)]

Патентуется введение в подложку, светочувствительный или баритовый слой фотобумаги с целью устранения желтой окраски отпечатка в-в, обладающих синефиолетовой флуоресценцией под действием УФ-лучей, напр., дибензоиламиностильбенсульфокислоты или её водорастворимой соли, а также α,β-ди-[бензимидазолил-(2)]-этилена. С. Б.

27013 П. Защитные покрытия для желатиновых галоидосеребряных эмульсионных слоев (Antiabrasion coatings for gelatino silver halide emulsion layers) [Genral Aniline and Film Corp.]. Англ. пат. 690143, 15.04.53 [Monthly Abstrs. Bull., 1953, **39**, № 12, 591 (англ.)]

В качестве защитных покрытий для галоидосеребряных эмульсионных слоев патентуются смолистые продукты взаимодействия формальдегида и замещ. в положении 5 гидантоинов (I) общего строения CONHCONHC-(R′)(R″) и CONHCONHCCH₂... Z ... CH₂, где R′ — алкил, содержащий не более 5 атомов C; R″ — H, алкил, циклоалкил или алкоксиалкил, содержащий не более 6 атомов C; Z — метиленовые радикалы, необходимые для замыкания 5- или 6-членного циклоалифатич. кольца. Примеры I: 5,5-диметил-, 5-метил-5-этил-, 5-метил-5-этоксиэтилгидантоин. С. Б.

27014 П. Способ улучшения белых участков в цветных фотографических изображениях (Procédé pour améliorer les blancs dans les images photographiques en couleurs) [Farbenfabriken Bayer, Agfa A.-G. fur Photofabrikation]. Франц. пат. 1070887, 18.08.54 [Chimie et industrie, 1955, **73**, № 5, 959 (франц.)]

Фотоотпечатки купают во время или после их обычной обработки в р-ре в-ва, которое образует сложные комплексы, обладающие бо́льшей способностью соединяться с ионами железа по сравнению с красителями или компонентами, содержащими одну гидроксильную группу. К. М.

27015 П. Способ модификации кривой почернения фотографического материала и приспособление для осуществления этого способа. Клаузер (Verfahren zur Modifikation der Schwärzungskurve beim photographischen Material sowie Einrichtung zum Ausüben des Verfahrens. Klauser Hans Peter). Швейц. пат. 297874, 16.06.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 14, 3295 (нем.)]

С помощью соответствующих приспособлений, применяемых для получения нескольких изображений, на двух светочувствительных слоях, один из которых находится на лицевой, а другой — на обратной стороне водонепроницаемой подложки, с одного и того же оригинала получают два изображения, одно с нормальным, другое с специально подбираемым тоновоспроизведением. Это достигается регулированием экспозиции и проявления, а также градации одного из слоев. Оба изображения копируют вместе на один слой посредством аналогичных приспособлений, но с применением обратного хода лучей. К. М.

27016 П. Светочувствительные слои с диазосоединениями. Вернер (Lichtempfindliche Schichten mit Diazoverbindungen. Werner Georg) [Kalle und Co. A.-G.]. Пат. ФРГ 881446, 29.06.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 22, 4996 (нем.)]

В качестве диазокомпонент патентуются аминогидрохинондиалкильные эфиры, которые в пара-положении к NH_2-группе содержат этерифицированную меркаптогруппу, в частности, тиоалкильную группу. Ни одна из алкильных групп не должна содержать > 4 атомов C; они так же, как и бензольное ядро, могут иметь в качестве заместителей OH- или COOH-группы. Особо пригодны диазосоединения из 4-этилмеркапто-, 4-*н*-пропилмеркапто- и 4-оксиэтилмеркапто-1-амино-2,5-диэтоксибензола. С. Б.

27017 П. Светочувствительные слои. Позер, Шмидт, Вернер, Зюс (Lichtempfindliche Schichten. Poser Gottlieb von., Schmidt Maximilian Paul, Werner Georg, Süs Oskar) [Kalle & Co. A.-G.]. Пат. ФРГ 881754, 2.07.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 25, 5676 (нем.)]

Патентуются диазотипные светочувствительные слои, содержащие в качестве диазокомпонент *о*-аминодиазосоединения, которые содержат в мета-положении к N_2 и пара-положении к NH_2 алкил-, арил-, аралкил-, алкокси-, арилокси-, аралкокси-, алкилмеркапто-, арилмеркапто-, аралкилмеркапто- или ациламиногруппы или галоид; кроме того, эти заместители также могут находиться в пара-положении к N_2. Пригодны, напр., следующие бензолдиазонийхлориды (I): 4-диметиламино-1-бензоиламино-3-I; 3-метил-6-диметиламино-1-I; 4,5-диметил-1-диметиламино-2-I; 1-метил-4-диметиламино-6-бензоиламино-3-I, а также 5,6,7,8-тетрагидро-3-диметиламино-2-нафталиндиазонийхлорид. Эти в-ва весьма чувствительны к свету ламп накаливания. С. Б.

27018 П. Способ повышения светочувствительности диазотипных светокопировальных слоев. Позер (Verfahren zur Empfindlichkeitssteigerung von Diazo-Lichtpausschichten. Poser Gottlieb von) [Kalle and Co. Akt.-Ges]. Пат. ФРГ 903061, 1.02.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 42, 9674 (нем.)]

Патентуется способ сенсибилизации диазотипных слоев, отличающийся тем, что в светокопировальные слои добавляют кетосоединения (I), в частности такие, которые содержат одну или несколько кетогрупп в одном кольце, напр. антрахинон, бензантрон и их производные, в частности сульфокислоты. I особенно хорошо сенсибилизируют бесцветные бензолдиазосоединения, не содержащие незамещ. и алкилированных NH_2-групп. Для сенсибилизации достаточно несколько вес. процентов I по отношению к кол-ву диазосоединения. С. Б.

27019 П. Диазотипный процесс. Педлоу, Ньюман (Diazotypieverfahren. Pedlow G. Wesley jun., Neumann Fed W.) [General Aniline Film Corp.]. Пат. ФРГ 905452, 1.03.54 [Chem. Zbl., 1954, **125** № 25, 5676 (нем.)]

Патентуется применение 2,2′,4,4′-тетраоксидифенила в качестве азокомпоненты в однослойном или двухслойном фотоматериале для получения промежуточных копий. С *п*-фенилендиаминами в качестве диазосоставляющей получают изображения глубокого коричневого тона. С. Б.

27020 П. Проявление диазотипных изображений. Грейг (Developing of diazotype images. Greig Harold Grey) [Radio Corp. of America]. Пат. США 2691587, 12.10.54

Патентуется способ введения щелочи в слой в процессе проявления изображения, образующегося при р-ции между светочувствительным диазониевым соединением и азокомпонентой в щел. среде. Щелочь включена в твердую пленку из гидрофильного воскообразного материала с т-рой плавления между 20 и 150°. Пленку приводят в контакт со слоем и нагревают ее до плавления воскообразного материала. При этом, по крайней мере, часть щелочи переходит в слой, обеспечивая проявление изображения. С. Б.

27021 П. Проявитель. Гринтен, Гринтен, Гринтен (Developer. Grinten L. P. F. van der, Grinten P. A. W. van der, Grinten K. J. J. van der). Австрал. пат. 158182, 26.08.54

Патентуется диазотипный проявитель, включающий небольшое кол-во дающей синюю флуоресценцию соли *n*, *n'*-диаминостильбен-*o*, *o'*-дисульфокислоты, содержащей одно или более 1,3,5-триазиновых колец, связанных с аминогруппами. С. Б.

27022 П. Проявление коллоидов, сенсибилизированных диазосоединениями и азидами. Малли (Developing of diazo and azide sensitized colloids. Mally John P.) [Powers Chemico, Inc.]. Пат. США 2695846, 30.11.54

При проявлении водой экспонированной пленки из колл. в-ва, способного задубливаться дубильным составом, содержащим азогруппу и разлагающимся под действием света с выделением N_2, поверхность пленки перед смачиванием водой обрабатывается чистым CH_3OH или C_2H_5OH. Н. С.

27023 П. Аппарат для печати и проявления диазотипных бумаг (Apparatus for photographically printing and developing diazo type paper) [General Aniline and Film Corp.]. Англ. пат. 715723, 22.09.54 [J. Appl. Chem., 1955, 5, № 4, 1599 (англ.)]

Фотографическая печать и проявление светочувствительной бумаги проводится в аппарате, в котором листы фотоматериала движутся у перфорированной стенки проявительной камеры с парами проявляющего в-ва, после чего листы поступают в приемники. Указанная стенка камеры имеет в направлении движения листов надставку, изолированную от проявляющих паров. Предусмотрены средства для поддержания в этой надставке повышенной т-ры и средства для давления на листы, что предотвращает склонность их к скручиванию после обработки. К. М.

27024 П. Способ получения отпечатков, в частности, с печатных форм, посредством диазосоединений (Procédé pour l'obtention de copies, en particulier de formes d'impression, au moyen de composés diazoïques) [Kalle und Co. A.-G.]. Франц. пат. 1056917, 3.03.54 [Procédé, 1954, № 9—10, 79 (франц.)]

Раствор 2-диазо-1-нафтол-5-сульфокислоты и 4'-оксидифенил-4-азо-β-нафтола в диоксане наносят на алюминиевый лист, высушивают в горячем воздухе, экспонируют солнечным светом под диапозитивом, обрабатывают в 5%-ном р-ре Na_2CO_3 и промывают водой. Полученное яркокрасное изображение дает хорошие оттиски с жирной типографской краской. Описаны получение исходных в-в и различные варианты способа. Я. К.

27025 П. Пористые материалы для печати и процесс их изготовления. Херрик, Бок (Vesicular prints and process of making same. Herrick Clifford E., Jr, Balk Ann K.) [General Aniline and Film Corp.]. Пат. США 2699392, 11.01.55

Патентуется способ приготовления светочувствительного пористого материала для печати, состоящий из следующих стадий: 1) получение р-ра смол в р-рителе (1—5 вес. ч. термопластичной гидрофобной смолы, в качестве которой пригодны ацетат целлюлозы, нитроцеллюлоза, поливинилацетат и полиметилметакрилат, и 1—6 вес. ч. смолообразного сополимера ~ 1 моля винилового эфира с ~ 1 молем производного малеиновой к-ты; гидрофобная смола и сополимер совместимы; указанные кол-ва их выбраны так, чтобы при высыхании р-ра получился прозрачный слой); 2) покрытие полученным р-ром подложки и сушка для образования достаточно прозрачного слоя; 3) обработка полученного слоя влажным водорастворимым азотсодержащим основанием для придания слою гидрофильных свойств; 4) сенсибилизация слоя путем нанесения на него водн. р-ра стабилизированного светочувствительного диазосоединения; 5) сушка. М. Г.

27026 П. Цветная фотография на эмульсионных слоях со смешанными зернами. Карролл, Хансон (Mixed grain colour photography. Carrol B. H., Hanson W. T.) [Kodak Ltd]. Англ. пат. 702200, 13.01.53 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 6, 737 (англ.)]

Патентуется способ получения цветных изображений с помощью процесса обращения на фотографич. слое со смешанными зернами, содержащем по крайней мере 2 группы галоидосеребряных зерен, сенсибилизированных к лучам различных зон спектра. 1-я из этих групп зерен содержит краситель, который в применяемой конц-ии дает требуемый максимум сенсибилизации галоидного серебра, а при меньшей конц-ии — иной максимум. Вследствие этого диффузия сенсибилизирующего красителя с зерен 1-й группы на зерна 2-й группы приводит к их очувствлению с иным максимумом сенсибилизации. На светочувствительном слое фотографируют цветной объект (или ведут печать с цветоделенных изображений), и слой подвергают черно-белому проявлению с образованием серебряного негативного изображения. Затем слой равномерно освещают лучами, соответствующими максимуму сенсибилизации 1-й группы зерен, но не входящими в зону максимума сенсибилизации других групп зерен, а также зоны сенсибилизации красителя, диффундировавшего с 1-й группы зерен. Экспонированные зерна 1-й группы подвергают цветному проявлению. Затем слой снова равномерно освещают лучами, соответствующими максимуму сенсибилизации 2-й группы зерен. После цветного проявления и удаления Ag из слоя получают позитивные частичные изображения из красителей, образующие цветное изображение. В качестве сенсибилизирующих красителей применяют 3,3'-диметил-этил-4,5,4',5'-дибензотиакарбоцианин (красная зона) с 6'-метокси-5-фенил-3,1'-диэтилтиа-2'-цианином (зеленая зона) и 9-фенил-3,3'-диметил-4,5,4',5'-дибензотиакарбоцианин (красная зона) с 3,9,3'-триэтил-5,5'-ди-*n*-толилоксакарбоцианином (зеленая зона). С. Б.

27027 П. Способ получения объемных цветных диапозитивов. Хейльперн (Verfahren zur Herstellung plastischer Farbfilme, Diapositive u. dgl. Heilpern Moses Joseph). Австр. пат. 179200, 26.07.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 6, 1427 (нем.)]

Цветные пленки и диапозитивы, в которых наложены друг на друга два частичных стереоснимка в дополнительных цветах и объемное рассматривание которых осуществляется с помощью очков для анаглифов, получаются путем съемки объекта на цветную пленку или другой цветной фотографич. материал обычным фотоаппаратом, снабженным стереоскопич. насадкой с синезеленым и оранжевым светофильтрами. Цвета снимаемых объектов должны быть такими, чтобы при

каждом из двух светофильтров они давали окрашенный частичный снимок на фотографич. материале. Это может быть достигнуто путем соответствующей цветной отделки снимаемых костюмов, декорации и т. д. М. А.

См. также: 25227, 25230

ДУШИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА. ЭФИРНЫЕ МАСЛА. ПАРФЮМЕРИЯ И КОСМЕТИКА

27028. Промышленность эфирных масел в Испании. Бос-Кихада (L'industrie des huiles essentielles en Espagne. Beaus Quijada Miguel), Inds parfum., 1955, **10**, № 9, 320—321 (франц.)

Обзор состояния пром-сти эфирных масел в Испании, их экспорт. Указано на возможность увеличения ассортимента эфирных масел за счет введения новых культур, напр.: *Narcissus jonpuilla*, *Hyacinthus orientalis* и др. Е. С.

27029. Исследования в области эфирных масел, бальзамов, смол и синтетических душистых веществ, проведенные в Испании. Рибас-Маркес (Recherches effectuées en Espagne sur les huiles essentielles, les baumes, les résines et les parfums synthétiques. Ribas-Marqués Ignacio), Inds parfum., 1955, **10**, № 9, 315—319 (франц.)

Обзор проведенных в Испании исследовательских работ по эфирным маслам, синтетич. душистым в-вам и по методам их анализа. Библ. 33 назв. Е. С.

27030. Масло *Limnophila erecta*, Benth. Е, Линь (Oil of *Limnophila erecta*, Benth. Yeh Ping-Hsien, Lin Chih), Amer. Perfumer and Essent. Oil Rev., 1955, **65**, № 6, 38, 40 (англ.)

Исследовано эфирное масло *Limnophila erecta*, Benth., которое получают перегонкой с паром свежей зелени, выход 0,05%; n_D^{30} 1,4805—1,4814; d_4^{30} 0,8610—0,8646; $[\alpha]_D^{25}$ от —6,00° до —10,48°; кислотное число 0,0; эфирное число 4,48—9,41; число омыления после ацетилирования 63,32—90,35. При анализе фракций, полученных при ректификации этого масла, выделены и идентифицированы α-пинен (содержание в масле 37%), *d*-лимонен (15%), α-кариофиллен (26%), β-кариофиллен (15%), кадинен (4%), сесквитерпеновые спирты (2%) и следы терпеновых спиртов. Указано, что данное масло отличается по составу от масла *Limnophila aromatica*, содержащего 55% *d*-лимонена и 45% *d*-периллового альдегида. Н. Л.

27031. Влияние терпенов на выход цитраля при окислении линалоола. Поляков А. Ф., Тр. Краснодарск. ин-та пищ. пром-сти, 1955, № 11, 83—86

Установлено, что добавление пиненовой фракции скипидара (т. кип. 155—158°) при окислении линалоола или кориандрового масла, содержащего ~50% линалоола описанным ранее методом (Садогурская Р. Я., Бюлл. ин-та синтетич. и парфюм. пром., 1946, № 2, 55) повышает выход цитраля. Предположено, что причиной этого является образование перекисей терпенов (увеличение перекисного числа в 40—50 раз), обладающих окислительными и каталитич. свойствами. Эксперим. данные сведены в таблицы. С. К.

27032. О дегидратации линалоола. Поляков А. Ф., Тр. Краснодарск. ин-та пищ. пром-сти, 1955, № 11, 101—106

Установлено, что определение линалоола в кориандровом масле методом дегидратации с H_2SO_4 дает неточные результаты вследствие побочных р-ций H_2SO_4 с терпенами. Рекомендуется определять линалоол методом дегидратации с 50%-ной H_2SO_4 в запаянной ампуле. Описан прибор и в виде таблиц приведены эксперим. данные. С. К.

27033. О связывающей способности амулина для эфирных масел. Гримме (Über das Bindungsvermögen von AMULIN für ätherische Öle. Grimme Cl.), Z. Lebensmittel-Untersuch. und Forsch. 1954, **98**, № 6, 440—442 (нем.)

Измерена летучесть эфирных масел (анисового, кассия, укропного, фенхелевого, тминного, мускатного, гвоздичного, ямайского перца, гвоздичного аниса, богородской травы) в присутствии носителей — амулина (носителя, богатого углеводом), сахарной пудры и овсяной муки из скорлупки. 100 *г* носителя смешивают с точным кол-вом эфирного масла (2 *мл*). Смесь оставляют на 3 дня в закрытой колбе при частом встряхивании. Для определения летучести отбирают ~ 10 *г* смеси в большую, точно взвешенную чашку Петри и определяют точно общий вес. Чашку оставляют на воздухе на определенное время и потом на короткий срок в эксикаторе. Измерения проводят в течение 2 час. при 20°, 4 час. при 30° и еще 4 час. при 40°. Установлено, что амулин, несмотря на его грубую дисперсию, снижает летучесть эфирных масел больше, чем сахарная пудра и овсяная мука. Т. Р.

27034. Запах амбры. Корнон (Les odeurs ambrées. Cornon René), Inds parfum., 1955, **10**, № **8**, 291—295; № 9, 351—354 (франц.)

Обзор происхождения, образования, нахождения серой амбры (А); различные сорта А; анализ А и методы ее старения. Применение А в парфюмерии. Характеристика запаха А. Перечислены натуральные и синтетич. в-ва с запахом А и указаны фирменные наименования композиций, обладающих этим запахом. Е. С.

27035. Обладает ли 2-фенилбензтиазол запахом розы? Девейн (2-Phenylbenzthiazol — ein Rosenriechstoff? Dewein H.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1955, **81**, № 16, 461—462 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Обсуждаются методы получения 2-фенилбензтиазола. По мнению автора, продукт обладает слабым запахом чайной розы, герани, но не может иметь самостоятельного значения в пром-сти душистых веществ. Е. Ш.

27036. Некоторые производственные вопросы синтеза иронов. Нав (Some industrial aspects concerning the synthesis of irones. Naves Yves-René), Chem. Age India, 1954, **5**, № 3, 17—28 (англ.)

История открытия и изомерия иронов. Состав природной смеси последних и получение из ирисового масла. Синтез иронов и строение побочных продуктов циклизации псевдоиронов. Запах отдельных изомеров, метод определения состава смеси иронов, полученной после циклизации и возможный механизм последней. Библ. 70 назв. С. К.

27037. Успехи парфюмерной промышленности. Секели, Желев, Баджов (Постижения на парфюмерийната промишленост. Секели Ю., Желев Зах., Баджов К.), Лека промишленост, 1955, **4**, № 1, 36—37 (болг.)

27038. Испытание маленьких флаконов на прочность. Мина, Уэскотт (Forty little bottles and how they fell. Mina Francis A., Wescott Mason E.), Drug and Cosm. Ind., 1954, **75**, № 6, 773, 775, 792, 794, 850—852 (англ.)

Проведено испытание прочности маленьких флаконов для аэрозольных препаратов с помощью стандартного метода (испытание на ударную вязкость при падении с высоты). Выяснялось влияние на стойкость: формы, окружающей т-ры, степени заполнения жидкостью. Для сравнения испытывались флаконы круглой и овальной формы при т-рах 21—54° при высоте падения ~ 1,22 *м*. Найдено, что т-ра и форма не оказывают заметного влияния на сопротивление удару. Основным фактором является степень заполнения; лучше прове-

рять при заполнении на 1/3 объема. Приведены данные опыта, кривые и ф-ла для расчета. Э. С.

27039. Дельтил экстра. Донован, Омарт, Стоклоса (Deltyl extra. Donovan R. J., Ohmart L. M., Stoklosa M. J.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Pract. Pharmacy Ed., 1954, 15, № 3, 166—168, 173 (англ.)

Дельтил экстра, бесцветная подвижная жидкость, состоящая в основном из изопропилового эфира миристиновой к-ты и небольших кол-в изопропиловых эфиров пальмитиновой и лауриновой к-т, обладает высокой растворяющей способностью и малой токсичностью. Она может быть успешно использована в косметич. рецептуре как полный или частичный заменитель растительных масел при изготовлении масляных р-ров и мазей. Приведен ряд рецептов. Р. М.

27040. Ферменты в косметике. Нейман (Fermente in der Kosmetik. Neumann Hans), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1955, 81, № 15, 437—438 (нем.; резюме англ., франц., исп.)

Описаны некоторые ферменты (Ф) и их функции в организме человека. Указана возможность применения в косметике растительных Ф, полученных из грибков *Aspergillus orijzae*. На основе концентрата этого Ф получен новый вид маски для лица, хорошо очищающей кожу от пота и загрязнений, усиливающей кровообращение. Маска рекомендуется для пережиренной дряблой, крупнопористой кожи лица и представляет собой сухой порошок, наносимый на лицо в виде кашицы, которую смывают через 5—15 мин. водой и смазывают кожу жирным кремом или спец. маслом. Сухую кожу смазывают дополнительно жирным кремом перед нанесением маски. А. В.

27041. Дезодорирующие вещества и вещества против пота. Моррель (Désodorisants et antisudoraux. Morelle Jean), Inds Parfum., 1955, 10, № 9, 340—345 (франц.)

Причины появления запаха кожи и методы его уничтожения. Деятельность потовых желез, их характеристика, распределение на кожном покрове, состав пота и разложение его под действием микрофлоры. Критика существующих средств, маскирующих запах кожи, дезинфицирующих и уменьшающих деятельность потовых желез. Е. С.

27042. Отдушивание пудр по сравнению с другими косметическими продуктами. Шмидт (Parfümierung von Pudern im Vergleich zu anderen kosmetischen Erzeugnissen. Schmidt H.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1955 57, № 1, 42—44 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Указано, что пудра проявляет селективную адсорбционную способность к ряду душистых в-в и эфирных масел. Трудно отдушиваются магнийстеарат, магнийпальмитат, тальк, окись титана, углекислый кальций. Ряд душистых в-в при смешении с пудровой массой разлагается. Рекомендуются отдельные смеси для отдушивания пудры. Т. В.

27043. Комнатные аэрозольные дезодоранты. Чеккович (Aerosol room deodorants. Checkovich Paul), Soap and Chem. Specialties, 1955, 31, № 7, 141—143, 147 (англ.)

Комнатные аэрозольные дезодоранты (АД) должны быстро удалять нежелательные и не маскировать благоприятные запахи. При выборе ингредиентов (дезодорирующего состава, р-рителя и фреона) необходимо учесть их совместимость и растворимость в фреоне. Р-ритель должен быть без запаха и цвета и являться общим р-рителем для всех дезодорирующих в-в и фреона. Указано, что при составлении АД необходимо испытать раздражающее действие каждого в-ва в отдельности и дезодоранта в целом, так как часто наблюдается, что каждое в-во отдельно не действует, а вместе вызывает раздражение и наоборот. Для определения качества АД немаловажное значение имеет и конечный запах, причем указано, что на последний влияет вязкость концентрата и размеры выходного отверстия клапана. Стабильность АД проверяется в нормальных условиях складского хранения при 20° через 6 мес., а для ускоренного определения — через 2 мес. при 45°, при этом потеря в весе не должна превышать 1%. Э. С.

27044 П. Способ получения изомерных 6-метил-α-иононов (α-иронов) циклизацией 3-метилпсевдоиононов. Нав (Verfahren zur Herstellung von isomeren 6-Methyl-α-jononen (α-Ironen) durch Ringschluß von 3-Methylpseudojononen. Naves Yves-René) [L. Givaudan and Cie Soc. An.]. Пат. ФРГ 931351, 8.08.55

Патентуется способ циклизации псевдоирона (I) (n_D^{20} 1,53420, d_4^{20} 0,9008, $n_F - n_C = 0{,}0263$), полученного конденсацией 3-метилцитраля с ацетоном, в *dl*-α-ирон (II), идентичный α-ирону, выделенному из ирисового масла. Через р-р 103 *г* I в 330 *мл* сухого бензола при 0—5° (в начале) и не более 10° (в конце) 45 мин. пропускают BF_3 (38 *г*). При 10° приливают 560 *мл* 8%-ного NaOH. Р-р в бензоле промывают и, отогнав р-ритель, получают II, выход 82,7%, n_D^{20} 1,50142, d_4^{20} 0,9362, $n_F - n_C = 0{,}0135$; 4-фенилсемикарбазон (III), т. пл. 164,5—165° (выход 8 *г* из 10 *г* II), и т. пл. 174,5—175,5° (выход 3,4 *г* из 10 *г* II). Кипячением 8 *г* III с р-ром фталевой к-ты получают II, выход 4,4 *г*. Гидрированием при 20° над пирофорным Ni р-ра 2 *г* II в 30 *мл* абс. сп. получают дигидро-α-ирон; семикарбазон, т. пл. 172,5—173°; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 130—131°. С. К.

27045 П. Синтез терпеновых соединений. Коли (Procédé de synthèse de dérivés terpéniques. Cawley John D.) [Soc. Eastman Kodak Co.]. Франц. пат. 1058800, 18.03.54 [Inds parfum., 1955, 10, № 6, 249 (франц.)]

Для получения терпеновых соединений действуют карбонильным соединением ф-лы $RR_1C = O$ (R — углеводородный радикал, R_1 — водород или углеводородный радикал) на металлорганич. соединение активного металла (Mg, Li, Zn, Cd или Hg) и ацеталя 5-галоидпентанона-2 с образованием δ-карбинола следующей ф-лы: $RR_1C(OH) - CH_2 - CH_2 - CH_2 - C(CH_3) = (OR_2)_2$. Е. К.

27046 П. Препарат для чистки зубов. Фокс (Produits dentifrices. Fox Arthur L.) [Colgate-Palmolive-Peet Co.]. Франц. пат. 1080906, 14.12.54 [Inds. parfum., 1955, 10, № 7, 278 (франц.)]

Препараты в виде кремов, паст, порошков и жидкостей для чистки зубов и ухода за полостью рта содержат небольшое кол-во продукта с мол. в. 7000—8000, обычно твердого и растворимого в воде, получаемого при конденсации окиси этилена и полипропиленгликоля. В. К.

27047 П. Зубные пасты. Морице (Tooth pastes. Morize H. V.). Англ. пат. 723414, 9.02. 55 [Soap, Perfum. and Cosmetics, 1955, 28, № 6, 674 (англ.)]

Для получения требующейся консистенции пасты и усиления положительного влияния ее на зубы рекомендуется смешивать продажную желатинообразную гидроокись алюминия с одним (или более) ингредиентом в порошкообразной форме (трисиликат магния, тринатрийфосфат, перекись натрия) и прибавлять, если желательно, один или несколько душистых продуктов. Свойства гидроокиси алюминия и ее пропорции обеспечивают требуемую консистенцию зубной пасты. В. Е.

27048 П. Новая композиция для окраски волос. (Composition nouvelle destinée à la teinture des cheveux) [Union Française Commerciale et Industrielle]. Франц. пат. 1083574, 11.01.55 [Theintex, 1955, **20**, № 7, 581 (франц.)]

Патентуется безвредный состав для окраски живых волос, содержащей в основном: 1) в-во общей ф-лы 2,4,5-$(OH)_3C_6H_2X$, где X — H, алкил, алкоксил, оксиалкил, но не группа, придающая в-ву растворимость в воде (напр., —SO_3H или —COOH); 2) щел. в-во, напр. гидроокись щел. или щел.-зем. металла, средние соли щел. металлов с минер. поликислотами, производными 3- или 4-валентных металлоидов, или средние соли щел. металлов с одно- или многоосновными карбоновыми к-тами; 3) в случае надобности — восстановитель, подходящий для волос, и связывающее в-во, позволяющее получать состав в виде крема или порошка. В. К.

27049 П. Новый способ нагревания при перманентной завивке. Д е в о (Nouveau procédé thermique destiné à l'ondulation permanente. D e v a u x E. C.). Франц. пат. 1080368, 8.12.54 [Inds. parfum., 1955, **10**, № 5, 218 (франц.)]

Предлагается использование для перманентной завивки экзотермич. тепла, выделяющегося при взаимодействии фильтровальной бумаги, пропитанной р-рами солей сурьмы и олова с алюминием. Е. К.

27050 П. Перманентная завивка без нагревания. С к а н д е л ь (Ondulation permanente à température réduite. S c a n d e l J. E. A.). Франц. пат. 1076766, 29.10.54 [Inds parfum., 1955, **10**, № 5, 218 (франц.)]

Раствор для произ-ва перманентной завивки при комнатной т-ре получают прибавлением эфира гликоля, растворимого в воде (или смеси растворимых эфиров гликолей), к почти нейтр. р-ру сернистого соединения. Е. К.

27051 П. Получение продуктов, используемых в кислых косметических и пенообразующих средствах (Procédés de fabrication de produits utilisables dans les produits de beauté, les cosmétiques et les pains moussants à pH acide) [Lab. d'Expansion Scientifique Moderne]. Франц. пат. 1082224, 28.12.54 [Inds Parfum., 1955, **10**, № 6, 250 (франц.)]

Продукты, используемые в кислых косметич. и пенообразующих средствах, получают взаимодействием формальдегида или одного из его гомологов с жирной к-той или триглицеридом при перемешивании под давлением в присутствии катализатора деполимеризации и конденсации. Е. К.

27052 П. Новое туалетное мыло М е р и (Nouveau savon de beauté. M é r i e A.). Франц. пат. 1069447, 7.05.54 [Inds parfum., 1955, **10**, № 7, 277 (франц.)]

В мыло, приготовленное из жира и кокосового масла, прибавляют на холоду путем растирания по 1% яичного порошка, молочного порошка и масла сладкого миндаля. В. К.

См. также: 26048

КАУЧУК НАТУРАЛЬНЫЙ И СИНТЕТИЧЕСКИЙ. РЕЗИНА

27053. Эластомеры. Ф и ш е р (Elastomers. F i s h e r H a r r y L.), Industr. and Engng Chem., 1954, **46**, № 10, 2067—2075 (англ.)

Обзор литературы по каучуку и резине за 1953—1954 годы. Библ. 156 назв. М. Л.

27054. Латексы и дисперсии регенерата. Д о р о г и (Latexek es regenerat-latexek. D o r o g i I s t v á n), Élet és tudomány, 1954, **9**, № 40, 1276—1278 (венг.)

Популярная статья. Г. Ю.

27055. Каучук. Определение щелочности латекса. Проект стандарта.—(Kautschuk. Bestimmung der Alkalinität von Latex. FK 20 — Kautschuk SVMT TK 21 — UK Kautschuk VSM. 2. Entwurf.—), Schweiz. Arch. angew. Wiss. and Techn., 1954, **20**, № 9, 312 (нем.)

Стандарт на определение щелочности конц. или консервированного натурального латекса. Навеска латекса титруется 0,1 н. H_2SO_4 или HCl в присутствии бромтимолсинего до появления желтой окраски или потенциометрически до pH 6,8. Л. М.

27056. Свойства натурального каучука при 120° и при более высоких температурах. Р а м с д о н к (Eigenschaften von Naturkautschuk bei 120° C und höheren Temperaturen. R a a m s d o n k G. W. v a n), Kautschuk und Gummi, 1955, **8**, № 6, WT 153—WT 157 (нем.)

Обзор работ по исследованию поведения резин из НК при повышенных т-рах. Отмечается падение сопротивления разрыву (а) выше 120°, связанное с исчезновением эффекта кристаллизации при растяжении (б) при 150°, связанное с окислительным разрушением НК, и (в) выше 150° вследствие термич. распада молекул и серных связей. Термич. распад в отсутствие O_2 идет, хотя и медленно, уже при 150°. Применение тиурама вместо S и комбинаций антиоксидантов уменьшает действие O_2. Лучшие результаты дает смесь без S, содержащая 3% тетраметилтиурамдисульфида, 1% ди-2-бензотиазолдисульфида и комбинацию 2% цинкмеркаптобензимидазола с 2% эджерайта или аналогичных противостарителей. А. Л.

27057. Свойства лактопрена BN-12,5 (сополимер бутилакрилата и акрилнитрила) и его вулканизатов. Х а н с е н, П а м (Properties of lactoprene BN-12,5, a copolymer of butyl acrylate and acrylonitrile, and its vulcanizates. H a n s e n J o h n E., P a l m W i l l i a m E.), Rubber Age, 1954, **75**, № 5, 677—687 (англ.)

Лактопрен BN-12,5 (I) получен сополимеризацией бутилакрилата (87,5%) и акрилнитрила (12,5%). Описаны рабочие свойства I, рецептура смесей и технология изготовления изделий. Вулканизаты I превосходят резины из бутадиенакрилнитрильных каучуков по теплостойкости. По сравнению с вулканизатами лактопрена EV (сополимер этилакрилата и хлорэтилвинилового эфира) I обладают значительно лучшей морозостойкостью и меньшим набуханием в воде. Кроме того, они имеют высокую теплостойкость, удовлетворительную маслостойкость и низкое остаточное сжатие. I может быть использован для изготовления прокладок, уплотнит. колец, сальников и т. п. В. Е.

27058. Влияние вулканизации на окисление резины. К у з ь м и н с к и й А. С. В сб.: Вулканизация резин, Л., Госхимиздат, 1954, 158—172, дискусс. 230—234

Изучалось влияние S и ускорителей вулканизации на окисление вулканизатов. Свободная S ингибируя процесс окисления, расходуется, вызывая эффект довулканизации резин при старении. Связанная S также ингибирует окисление. Свободные радикалы, образующиеся при термич. распаде полисульфидных связей, участвуют в развитии кислородного процесса. Свободная S, тиурам и дифенилгуанидин уменьшают скорость расхода неозона D, а связанная S и каптакс, увеличивают. И. Т.

27059. Библиография по бутилкаучуку. М а к-С у и н и, М ю л л е р (Bibliography of butyl rubber. M c S w e e n e y E. E., M u e l l e r W. J.), Rubber Age, 1954, **76**, № 2, 247—252 (англ.)

378 статей и патентов по получению, свойствам и применению бутилкаучука. Имеется предметный указатель. М. Л.

27060. Исследование влияния рецептурно-технологических факторов на динамические свойства резины и теплообразование при различных режимах многократных деформаций. Резниковский М. М., Догадкин Б. А. В сб. Вулканизация резины, Л., Госхимиздат, 1954, 208—227, дискусс., 234—240

Динамические свойства резин, преимущественно из бутадиенового каучука, оценивались с помощью маятникового прибора методом поперечного удара по закрепленной между двумя зажимами полоске. По измеряемому значению ударной деформации и упругому отскоку маятника определялись динамич. модуль (E) и модуль внутреннего трения (K), представляющий механич. потери в единице объема образца за цикл нагружения, отнесенные к квадрату динамич. деформации. Для ненаполненных и наполненных резин K практически не зависит от содержания связанной S, если оно не превышает некоторого критич. значения ($\sim$10% для резин из бутадиенстирольного каучука при $\sim$20°). Дальнейшее повышение содержания связанной S приводит к резкому возрастанию K. С повышением степени вулканизации E растет монотонно. С увеличением содержания наполнителя K растет тем резче, чем активнее применяемый наполнитель. Неравновесная часть динамич. модуля резины (E_1) изменяется в зависимости от содержания наполнителя так, что отношение K/E_1 не зависит от него. Равновесный модуль (E_∞) практически не зависит от природы и содержания наполнителя. С увеличением содержания мягчителей (вазелиновое масло) K уменьшается, относительные изменения K практически не зависят от природы и содержания наполнителя. С увеличением содержания мягчителя E уменьшается, но K/E_1 постоянно. Малые добавки поверхностноактивных в-в не влияют существенно на K ненаполненных и наполненных резин, содержащих 2% стеариновой к-ты. Проведен анализ влияния основных рецептурно-технологич. факторов на механич. потери в резине, работающей в динамич. режимах, различающихся выбором задаваемых (независимо от свойств материала) и переменных (определяемых свойствами материала) параметров. При режиме заданной динамич. деформации механич. потери цикла не зависят от вулканизации, резко растут с содержанием наполнителя и снижаются при введении мягчителей. При режиме заданного динамич. усилия механич. потери цикла уменьшаются с увеличением степени вулканизации и с содержанием наполнителя и возрастают при введении мягчителей. При режиме заданной работы динамич. нагружения вулканизация и введение мягчителей несколько снижают механич. потери цикла, повышение содержания наполнителя их несколько увеличивает но лишь в области малых наполнений. Приведены примеры практического приложения найденных закономерностей. М. Р.

27061. О пластикации каучука на вальцах. Сталинский (Sur la plastification du caoutchouc par les mélangeurs à cylindres. Stalinsky Eugène), Rev. gén. caoutchouc, 1954, **31**, № 3, 216, 223 (франц.; рез. англ.)

См. РЖХим 1955, 38770

27062. Применение сочетания сажи и кремнеземных наполнителей в протекторных резинах. Вулф (Carbon black-silica mixtures in tire treads. Wolf Ralph F.), Rubber World, 1955, **132**, № 1, 64—70 (англ.)

Дорожные испытания шин, содержащих сочетания сажи и Хай-Сил 202 и Хай-Сил 233 в рецептуре протекторов, показали, что сопротивление шин износу выше, чем у бессажевых резин с Хай-Силом. Износ шин не является линейной функцией содержания Хай-Сила. Указанные резины обладают более высоким сопротивлением раздиру, чем содержащие только сажу. Поверхность раздира последних гладкая, при добавлении Хай-Сила становится узловатой. Маточные смеси из НК или GR-S с сажей при добавлении Хай-Сила набухают в органич. р-рителях более ограниченно, что указывает на изменение структуры смесей. Для катков рекомендуются смеси из GR-S низкотемпературной полимеризации с сочетанием Хай-Сил 202 и печной сажи HAF (придающей высокое сопротивление истиранию). Для пассажирских шин, особенно работающих в тяжелых условиях, рекомендуется НК. Приведены сравнительные данные по физ.-мех. свойствам резин с сочетаниями различных саж и Хай-Сила. Хай-Сил 233 дает сопротивление износу на 10—17% выше, чем Хай-Сил 202. Результаты дорожных испытаний шин с печной сажей HAF (50 ч.) и шин с сочетаниями HAF и Хай-Сил (35 и 16,2 ч. или 30 и 21,6 ч.) показывают возможность частичной замены саж в рецептуре шин, предназначенных для бездорожья. А. Л.

27063. Влияние тепловой обработки на усиливающие свойства сажи. Шеффер, Смит (Effect of heat treatment on reinforcing properties of carbon black. Schaeffer W. D., Smith W. R.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 6, 1286—1290 (англ.)

Исследовано влияние графитизации саж, происходящее при их нагревании. Термич. обработка канальной сажи Сферон 6 и печной Вулкан 3 при 1000—1500° приводит к резкому снижению модулей резин, дальнейшее нагревание до 2700° не оказывает влияния; термич. сажа дает снижение модулей после нагревания при 1500—2000°. Сопротивление разрыву, твердость по Шору, сопротивление истиранию, эластичность по отскоку изменяются мало. Вязкость по Муни лишь слегка повышается. Уменьшаются склонность к подвулканизации и электрич. сопротивление смесей. Не меняются свойства, определяемые размерами частиц, поскольку последние не изменяются при тепловой обработке саж. Уменьшение модулей, электрич. сопротивления и сопротивления истиранию (резин с канальной сажей) показывает, что хим. природа поверхности является существенным фактором в случае усиливающих саж. А. Л.

27064. Сажевые маточные смеси из натурального латекса. Предварительное исследование. Бийо (Rußhaltige Masterbatches aus Hevea-Latex. Eine orientierende Untersuchung. Billiau J. L. Ph.), Kautschuk und Gummi, 1954, **7**, № 9, WT199—WT202 (нем.)

Дисперсия канальной сажи МРС (20 ч.) в H_2O (79 ч.), полученная при обработке с 1 ч. диспергатора Дарван I на шаровой мельнице (24 часа), смешивается с латексом (2,5 *кг* дисперсии на 1 *кг* сухого каучука). Латекс коагулирует и получается маточная смесь с высокой пластичностью по Муни (130). Несмотря на необходимость дальнейшей обработки с целью получения резиновой смеси, время смешения и потребления энергии уменьшаются вдвое по сравнению с обычными. Физ.-мех. свойства полученных вулканизатов не отличаются от свойств резин, полученных обычным путем. Введение в дисперсию сажи перед ее введением в латекс эмульсии мягчителя и стабилизатора (Дутрекс R 100 ч., олеиновая к-та 10 ч., 20% аммиак — 8 *мл*, H_2O 85 *мл*) приводит к лучшей гомогенизации смеси. После коагуляции к-той, промывки на вальцах и сушки при 70° получается более пластичная маточная смесь, содержащая 90 ч. каучука, 50 ч. сажи и 10 ч. мягчителя (пластичность по Муни 84). При этом возрастает экономия времени смешения и энергии. Полученные вулканизаты дают более высокое сопротивление раздиру и истиранию. А. Л.

27065. Кристаллогидраты как порообразователи. Солдатенко Б. Т., Легкая пром-сть, 1954, № 9, 28—30

В качестве порообразователей при произ-ве пористой резины исследовались кристаллогидраты: $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, $Al_2(SO_4)_3 18H_2O$, $KAl(SO_4)_2\ 12H_2O$, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$. Образование пор происходит в результате выделения паров гигроскопич. воды во время вулканизации резины. Динамика разложения кристаллогидратов при их нагревании почти не отличается от динамики разложения бикарбоната натрия. Это позволяет использовать кристаллогидраты, не меняя существующих технологич. режимов. При изготовлении черной пористой подошвенной резины они вводились (1,2—1,5%) в резиновую смесь обычной рецептуры. Вулканизация 16—18 мин. при 160° и 10 *атм*. Полученная пористая подошвенная резина имела уд. в. 0,80—0,85; твердость 45; сопротивление разрыву 22—23 *кГ/см²*, относительное удлинение 280—285%, остаточное удлинение 1—2% и выдерживала ~1400 изгибов. В. Е.

27066. Общая дискуссия [по вулканизации резин на конференции ВНИТО резинщиков]. В сб.: Вулканизация резин, Л., Госхимиздат, 1954, 240—247

27067. Решения конференции по вулканизации [ВНИТО резинщиков, июнь 1953]. В сб.: Вулканизация резин, Л., Госхимиздат, 1954, 248—251

27068. Влияние структурирующих агентов на свойства резин из бутадиенстирольных каучуков. Новиков А. С., Галил-Оглы Ф. А. В сб.: Вулканизация резин, М., Госхимиздат, 1954, 20—32, дисс. 228—230

См. РЖХим, 1955, 20028

27069. Роль окислительно-восстановительных систем в процессе серной вулканизации. Тинякова Е. И., Долгоплоск Б. А., Рейх В. Н., Тихомолова М. П., Журавлева Т. Г. В сб.: Вулканизация резин, Л., Госхимиздат, 1954, 33—50

Представлены данные о протекании при вулканизации окислительно-восстановительных р-ций с участием ускорителей, S и O_2. Альтакс и тиурам способны инициировать полимеризацию изопрена при 100°. Р-ция S с типичными восстановителями (фенилгидразин, вулкацит TR) при 143° в р-ре ксилола приводит к образованию H_2S. Р-ция ускорителей с S рассматривается как окислительно-восстановительный процесс, в котором окислителем является S, а восстановителем ускоритель. Под влиянием H_2S и источников свободных радикалов (перекись бензоила, динитрил азоизомасляной к-ты, метилфенилтриазен, диазоаминобензол) происходит быстрое структурирование полибутадиена СКВ в р-ре. Предложен механизм образования моносульфидной связи, заключающийся в присоединении H_2S под влиянием источников свободных радикалов к каучуку с последующим присоединением образующегося полимерного меркаптана к другой молекуле каучука. Р-ция метильного и аллильного радикалов, образующихся, соответственно, при распаде метилфенилтриазена и аллилфенилтриазена, с S при 109° в изопропилбензоле приводит к образованию соответствующих полисульфидов. В случае метильного радикала выход последних составляет 60%, в то время как выход CH_4 снижается с 58% без S до 2,7% в присутствии S. Полисульфидные связи при вулканизации образуются при р-ции полимерных свободных радикалов с S. Процесс вулканизации по Пичи идет с промежуточным образованием свободных радикалов, инициирующих вулканизацию. И. Т.

27070. Окислительно-восстановительная вулканизация и деструкция каучуков. Долгоплоск Б. А., Тинякова Е. И., Рейх В. Н. В сб.: Вулканизация резин., Л., Госхимиздат, 1954 51—100

Изучалось влияние окислительно-восстановительных систем (ОВС) на структурные изменения каучуков в р-ре и в смесях. В отсутствие O_2 ОВС [а) перекись бензоила (I), диэтиловый эфир диоксималеиновой к-ты (II) и нафтенат железа (III); б) I, бензоин (IV) и III; в) I, триэтилентетрамин и III; г) гидроперекись кумола (V) и SO_2; д) V и H_2S; е) каптакс и V; ж) ДФГ, альтакс и V] вызывают при 20° структурирование р-ров СКБ и СКВ и эффект вулканизации в смесях, содержащих 60% газовой сажи. Эффективность обратимых ОВС, содержащих металл, определяется природой восстановителя. O_2 оказывает ингибирующее действие на вулканизацию, ускоряя процесс деструкции. ОВС из H_2O_2 и III в присутствии O_2 инициирует процесс деструкции каучука при 20°. Гидразобензол, фенилгидразин, IV, трихлортиофенол и ди-*трет*-бутилгидрохинон в присутствии III, а II в отсутствие III в углеводородной среде окисляются при 50° с образованием H_2O_2, распад которой инициирует деструкцию в присутствии O_2. ОВС из III и IV вызывает деструкцию полиизобутилена в р-ре при 50°. Скорость деструкции СКС-30 и СКС-30А в присутствии этой системы при 80° в смесителе, на вальцах и в котле в 4—5 раз выше скорости термопластикации при 130°. Деструктирующее действие ОВС проявляется и по отношению к другим типам каучуков (СКС-10, тиокол). И. Т.

27071. К вопросу вулканизации синтетических каучуков при высоких температурах. Писаренко А. П. В сб.: Вулканизация резин, Л., Госхимиздат, 1954, 134—157, дискусс. 230—234

Повышение т-ры вулканизации резин из СК (СКБ, СКН, СКС) способствует процессу взаимодействия каучука с S и его структурированию как с наполнителями, так и в чистом виде. При повышении т-ры вулканизации до 160—180° увеличивается растворимость S в каучуке, содержание ее активной модификации, не растворимой в ацетоне, и уменьшается склонность S к выцветанию. Степень структурирования каучука наполнителями резко увеличивается с повышением т-ры: возрастают электропроводность, прочность, эластичность, уменьшаются необратимые деформации, набухание и растворимость. O_2, вводимый в р-р с сажей, не принимает участия в процессах структурирования или деструкции. При повышении т-ры от 150 до 200° процесс структурирования СКБ без добавок резко усиливается. Введение противостарителя замедляет структурирование, но не прекращает его. В р-рах соотношение скоростей структурирования и деструкции зависит от конц-ии: ниже 10% деструкция преобладает над структурированием, с повышением конц-ии наблюдается обратная картина. Предложено расширить температурный интервал вулканизации до 140—220°, что позволит уменьшить ее длительность, повысить производительность оборудования, сократить расход ингредиентов и автоматизировать процесс. Предложена конструкция полуавтомата «МПС», построенного и внедренного в произ-во на Калининском комбинате «Искож». И. Т.

27072. Обмен серы в полисульфидах и некоторых серусодержащих соединениях, являющихся ускорителями вулканизации. Гурьянова Е. Н. В сб.: Вулканизация резин, Л., Госхимиздат, 1954, 101—112, дискусс. 228—230

Изучалась подвижность S в полисульфидах и ускорителях вулканизации при помощи S^{35}. Наблюдался обмен между элементарной S^{35} и S диэтилтрисульфида (I) при 100°, дитолилтри- (II) и тетрасульфидов (III)— при 80° в C_6H_6, каптакса (IV) и альтакса — при 137 и 160° в ксилоле и в плаве, диэтилдитиокарбамата Na — при 60—80° в изоамиловом спирте. В I, II и III обмениваются лишь средние атомы S. Диэтилдитиокарбамат Na, диэтил (V), дитолил- и дибензилдисульфиды,

дибензилтрисульфид и дитолилсульфонилиодид не обмениваются с элементарной S^{35} при 130—140°. Методом измерения дипольных моментов и ИК-спектров показано, что IV в твердом состоянии существует в тионовой форме. При растворении и повышении т-ры равновесие сдвигается в сторону тиольной формы. Между I и диэтилтетрасульфидом и между I и II наблюдался обмен средними атомами S при 100° в присутствии бутиламина. На основании распределения активностей при обмене I и V при 100°, IV, меченного в обоих атомах S и альтакса при 20° показано, что в обмене участвуют не атомы S, а группы RS —. При УФ-освещении происходит быстрый обмен в системах I и V, IV и V, что подтверждает радикальный механизм обмена. И. Т.

27073. **Действие молекулярного кислорода в процессе вулканизации натурального и натрийбутадиенового каучука. Догадкин Б. А., Фельдштейн М. С.** В сб.: Вулканизация резин, Л., Госхимиздат, 1954, 173—187. дискусс. 234—240

Исследовалась вулканизация ненаполненных смесей из НК и СКБ в условиях тщательной изоляции от O_2 при 125°. В смесях из НК кривые изменения сопротивления разрыву с временем вулканизации идут монотонно, при вулканизации на воздухе на кривых имеется максимум. В смесях из СКБ это различие отсутствует. При вулканизации на воздухе модуль 100% вулканизатов из СКБ продолжает расти после полного присоединения S, т. е. O_2 играет роль структурирующего агента. Действие O_2 обусловлено возрастанием межмолекулярных сил в результате образования полярных групп, образованием мостичных кислородных связей и идущими при окислении полимеризационными процессами. Это подтверждается резким падением сопротивления разрыву окисленных пленок СКБ при 60—70° и кинетикой образования H_2O в процессе окисления. Противостарители влияют на параметры кинетич. кривой вулканизации, изменяя как константы присоединения O_2, так и константы присоединения S. И. Т.

27074. **К исследованию вулканизации высокоэластических полимеров. Сообщение 4. Исследование на модельных соединениях (I). Шеле, Лоренц** (Zur Kenntnis der Vulkanisation hochelastischer Polymerisate. 4. Mitteilung. Untersuchungen an Modellverbindungen (I). Scheele Walter, Lorenz Otto), Kautschuk und Gummi, 1955, 8, №4, WT85—WT90 (нем.)

Моделью НК являлось гераниевое масло (I). Кинетика р-ции взаимодействия I с тетраэтилтиурамдисульфидом (II) в присутствии ZnO в среде чистого N_2 и на воздухе при 100—137° изучалась по нарастанию конц-ии диэтилдитиокарбамата Zn (III) и расходу II. Р-ция между I и II протекает качественно и количественно аналогично р-ции взаимодействия II с НК. Максим. кол-во III при проведении р-ции в N_2 составило 66% от взятого II независимо от т-ры и конц-ии II. Кинетика изменения конц-ии III в N_2 описывается ур-нием 1-го порядка, энергия активации, рассчитанная по образованию III (26 *ккал/моль*) оказалась несколько больше, чем при р-ции с НК. Энергия активации, рассчитанная по расходу II хорошо совпала с величиной, ранее рассчитанной для р-ции II с НК (25 *ккал/моль*). Присутствие O_2 существенно ускоряет р-цию между II и I. Образование III на воздухе не достигает 66%, причем, чем ниже т-ра р-ции, тем кол-во образовавшегося III меньше. Сообщение 3 см. РЖХим, 1955, 50409. З. Т.

27075. **Применение радиоактивной серы в химии резины. Икэда** (放射性硫黃のゴム化學への應用. 池田朗夫), 日本ゴム協會誌, Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber Ind., 1955, 28, № 2, 103—111 (япон.)

Обзор. Библ. 15 назв. Д. С.

27076. **Некоторые особенности действия ускорителей при вулканизации бутадиенстирольных каучуков. Семенов Н. И., Степанов П. И., Холодковский Б. Н., Поляк М. А., Эпштейн В. Г.** В сб.: Вулканизация резин, Л., Госхимиздат, 1954, 188—195, дискусс. 234—240

Триэтаноламин (I) (и его соли) и H_2O значительно повышают скорость вулканизации смесей из СКС-30. Время достижения оптимума с добавкой 0,5% I сокращается в присутствии тиурама в 20 раз, в присутствии каптакса в 2,5 раза, в присутствии дифенилгуанидина в 2 раза, по сравнению со смесями без I. Комбинация ZnO и MgO увеличивает скорость вулканизации и улучшает физ.-мех. свойства. В смесях из СКБ эти активаторы не активны, что объясняется присутствием в СКБ значительного кол-ва щелочи. Активирующее действие I и H_2O объясняется ускорением диссоциации солей ускорителей на ионы, которые присоединяя S, переходят в полисульфиды. Последние распадаются с выделением активной S. И. Т.

27077. **Эбонит. Питерс** (Hard rubber. Peters Henry), Industr. and Engng Chem., 1954, 46, № 10, 2112—2113 (англ.)

Обзор литературы по эбониту за 1952 и 1953 годы. Библ. 67 назв. Ф. К.

27078. **Высокостирольные усилители эбонита. Селл, Мак-Катчен** (High styrene reinforcement of hard rubber. Sell Harold S., McCutcheon R. J.), Rubber Age, 1954, 75, № 6, 841—851 (англ.)

Введение в резиновую смесь на основе GR-S 1502 усиливающей стиролбутадиеновой смолы с высоким содержанием стирола, напр. плайолита S 6 (т. размягч. 65,5°, уд. в. 1,05, абсорбция воды 55 $мг/см^2$), позволяет уменьшить дозировку S. При этом уменьшается хрупкость эбонита, без ухудшения других его физ.-мех. свойств, делается возможным контроль экзотермич. р-ции вулканизации и, соответственно, вулканизации массивных изделий, облегчается смешение, предварительная обработка смесей и улучшается внешний вид поверхности готового изделия. А. Л.

27079. **О защите резин от озонного растрескивания. Зуев** (La protection des caoutchoucs contre l'action craquelante de l'ozone. Zuev Y. S.), Rev. gén. caoutchouc, 1954, 31, № 11, 898—900, 919 (франц.; рез. англ.)

Перевод. См. РЖХим, 1955, 35967 Д. С.

27080. **Противоокислители: влияние на результаты истирания на машине Акрон-Кройдон. Хамфрис** (Antioxidants: effects on Akron-Croydon abrasion. Humphreys N. C. H), Trans. and Proc. Instn Rubber Ind., 1955, 31, № 3, 103—104 (англ.)

В присутствии некоторых противоокислителей характеристики резин из НК, содержащих печную сажу HAF, придающую высокое сопротивление истиранию, при испытании на машине Акрон-Кройдон могут значительно искажаться. Испытание проводится по британскому стандарту B.S 903—1950. Добавление к основному рецепту 1 ч. фенил-β-нафтиламина (I) изменяет показатель истирания на 23—25%, комбинации 0,5 ч. I и 0,5 ч. меркаптобензимидазола (II) — на 18%. Наименьшее влияние оказывает применение только II (1 ч.) или цинковой соли II (1 ч.). А. Л.

27081. **Пресса для производства резиновой обуви. Тепен** (Matériel pour la fabrication des chaussures vulcanisées. Thépin G.), Rev. gén. caotchouc, 1954, 31, № 8, 631—635 (франц.)

Описываются материал и устройство различных прессов, главным образом, для привулканизации подошвы. М. Л.

27082. **Резина, как защитный материал для химической аппаратуры. Симони, Бойческу**

(Cuaciucul ca material de protecţie in aparatura chimică. Simonyi Fr., Boicescu N. D.), Rev. chim., 1955, **6**, № 1, 34—35 (рум.)

Обзор способов крепления резины к металлам. З. Б.

27083. **Применение эластических материалов для изоляции кабелей** Деэ (Les élastomères dans l'isolation des câbles. Dehez A.), Bull. scient. A. I. M., 1954, **67**, № 6, 383—401 (франц.)

Обзор свойств неопрена, GR-S, бутилкаучука, полихлорсульфоната этилена (Хайпалон S-2), сополимера этилакрилата с хлорэтилвиниловым эфиром (лактопрен EV) и силиконовых каучуков в связи с их применением для изоляции кабелей. М. Л.

27084. **Классификация вулканизатов каучука (методы испытания и их результаты). Херцог** [Klassifikation der Kautschukvulkanisate (Prüfmethoden und ihre Ergebnisse). Herzog R.], Schweiz. Arch. angew. Wiss. und Techn., 1954, **20**, № 8, 241—250 (нем.)

Рассмотрены и сопоставлены следующие стандартные испытания: определение «международной твердости» IKH°, согласно ISO-TC 45 (технический комитет по резине Международной организации по стандартизации); испытание на растяжение для определения сопротивления разрыву, модулей, удлинения при разрыве и остаточного удлинения на кольцевых образцах наружным диам. 52,6 *мм*, толщиной 6 *мм* и шириной 4 *мм* и на образцах в виде двусторонних лопаток различных размеров; ускоренное старение — тепловое и в O_2. Приведены методы классификации вулканизатов, согласно американским и голландским стандартам. Классификация ведется по типу каучука, физико-механическим свойствам и требуемым особым испытаниям. А. Л.

27085. **Лабораторные методы динамических испытаний смесей, содержащих регенерат. Болл, Рандалл** (Laboratory methods of dynamic testing of compounds containing reclaimed rubber. Ball J. M., Randall R. L.), Rubber World, 1954, **130**, № 6, 795—800 (англ.)

Приводятся данные лабор. испытаний динамич. свойств резин из НК, GR-S, не содержащих регенерата (НК-1 и GR-S-1), и резин, в которых 25% (НК-25 и GR-S-25) и 50% (НК-50 и GR-S-50) каучука замещены соответствующими кол-вами шинного регенерата так, что общее содержание каучукового углеводорода сохраняется постоянным. Динамич. свойства определялись пятью различными методами: 1) с помощью маятникового прибора Дэнлопа определялись механич. потери при ударе бойка по резиновой шайбе, отнесенные к постоянной силе; 2) по логарифмич. декременту затухания крутильных колебаний, определяемому на приборе Муни — Герке. 3) по механич. потерям, отнесенным к единице объема и постоянной амплитуде сдвига, определяемым при вынужденных крутильных колебаниях; 4) по работоспособности при многократных деформациях сдвига, на флексометре Сент-Джо; 5) по условному показателю, представляющему отношение напряжения при 50%-ном удлинении, определяемого при растяжении с постоянной скоростью до 200%, к напряжению при том же удлинении, определяемому при сокращении, с той же постоянной скоростью, от 200% до 0. По всем методикам НК-1 обладает меньшим гистерезисом, чем GR-S-1. НК-25 обнаруживает меньший гистерезис, чем GR-S-25 по методикам 1,2,3,4. НК-50 обладает меньшим гистерезисом, чем GR-S-50 по методикам 3 и 4. НК-25 обладает гистерезисом, равным гистерезису GR-S-1 по методике 1 и меньшим, чем у GR-S-1 по методике 3. Испытания по методике 5 не обнаружили существенного различия между резинами из НК и GR-S. М. Р.

27086. **Об истирании резины. Урабэ** (ゴムの磨耗について．占部誠亮)，日本ゴム協會誌， Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber Ind., 1955, **28**, № 1, 41—47 (япон.)

Обзор. Библ. 39 назв. Д. С.

27087. **Определение каучука в асфальте. Саломон, Песарро-ван-Брюссел, Схе** (Estimation of rubber in asphalt. Salomon Geert, Pezarro-Van-Brussel Elizabeth, Schee Abraham C., van den), Analyt. Chem., 1954, **26**, № 8, 1325—1328 (англ.)

Каучук извлекается из смеси экстракцией ксилолом или более высококипящим р-рителем и взаимодействует с избытком S до образования эбонита. Кол-во каучука определяется по содержанию S в последнем. Метод применим при содержании в смеси 2—10% НК или СК. Результаты завышены на 10—20%, но воспроизводимы при строгом соблюдении условий, что указывает на неточно стехиометрич. присоединение S. Метод неприменим для окисленного каучука и для смесей, предварительно нагревавшихся до т-ры $> 265°$. Н. Л.

27088 Д. **Физико-химическое исследование гутты эвкоммии, произрастающей в Узбекистане. Ганиев Б. З.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т химии АН УзССР, Ташкент, 1955

27089 Д. **Исследование процесса нагревания инфракрасными лучами и его применения в производстве резиновых изделий. Масленников И. М.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. ин-т хим. машиностр., М., 1955

27090 П. **Изготовление вулканизованных резиновых изделий. Фишбейн, Нил** (Manufacture of vulcanized rubber articles. Fishbein J., Neale A. E. T.) [Dunlop Rubber Co. Ltd]. Англ. пат. 728596, 20.04.55 [Rubber J., 1955, **129**, № 1, 26 (англ.)]

Введением тиосоединений и окислительного агента можно зажелатинировать такие натуральные и синтетич. латексы, которые не дают хорошего геля под действием кремнефтористых солей. Н. П.

27091 П. **Латексные смеси и полученные из них резиновые изделия** (Compositions à base de latex pour la fabrication de produits en caoutchouc et produits obtenus) [Dunlop Rubber Co. Ltd]. Франц. пат. 1043500, 9.11.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 42, 9641 (нем.)]

К каучуковому латексу, натуральному, консервированному или вулканизованному, прибавляют 0,01—0,1 вес. % (считая на каучук) органич. катионактивного соединения с длинной молекулярной цепочкой. Можно применять натуральный или синтетич. латекс, консервированный NH_3, невулканизованный или вулканизованный (последний целесообразно предварительно смешать с 10% невулканизованного, обработанного, как указано выше). При макании получают более толстые и прочные пленки. Пример. К 60%-ному латексу прибавляют (в % на каучук) S 1, ZnO 0,2 и пиперидилпентаметилендитиокарбамат 0,6, вулканизуют ~ 1 часа при 80°, сенсибилизуют 0,025% 5%-ного водн. р-ра цетилтриметиламмонийбромида (I) и смешивают с 60%-ным латексом, содержащим 0,1 I в соотношении 7 ч. вулканизованного на 1 ч. невулканизованного латекса. Макают формы, покрытые р-ром циклогексиламинацетата в метаноле. М. Л.

27092 П. **Производство губчатой резины. Джонс, Ньюнем, Мак-Кинд** (Production of sponge rubber. Jones F. A., Newnham J. L. M., McKeand D. I.) [Dunlop Rubber Co. Ltd].

Англ. пат. 723338, 9.02.55 [Rubber J., 1955, **128**, № 17, 543 (англ.)]

Введение полиалкиленполиаминов в натуральный латекс повышает прочность и твердость гелей и равномерность пор в пенах. М. М.

27093 П. Способ и установка для приготовления изделий из губчатой резины. Олдерфер (Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung eines Schwammkautschukerzeugnissen. Alderfer Sterling William). Пат. ФРГ 905062, 25.02.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 39, 8918 (нем.)]

Слой латекса с желатинирующим в-вом помещают на гладкую поверхность, заполняют им пространство между поверхностью и тканью и желатинируют. Для вулканизации горячий воздух продавливают через каучуковую массу. М. Л.

27094 П. Способ изготовления губчатой резины из натурального или синтетического латекса. Баскерк, Бач (Verfahren zur Herstellung von Schwammkautschuk aus natürlicher oder synthetischer Kautschukmilch. Buskirk Edward Carl van, Butsch Paul Victor) [United States Rubber Co.]. Пат. ФРГ 898676, 3.12.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 38, 8684 (нем.)]

В латекс, содержащий $< 0{,}5\%$ NH_3, с $pH \geqslant 10$ и конц-ией $\geqslant 50\%$, в частности с добавкой мыла касторового масла, вводят ZnO и в-во, обменивающееся с Zn-ионами, напр., щел. карбонат, фосфат, сульфит, оксалат, ферроцианид или хромат. Смесь вспенивается и в пену вводят желатинирующее в-во, напр. малорастворимую соль, в частности кремнефтористый Na или K. Перед желатинированием пене придается требуемая форма и полученный гель вулканизуется. Ю. Д.

27095 П. Способ экономичного получения изделий из отходов губчатой резины с замкнутыми или открытыми порами. Алфен (Procédé de fabrication économique d'objets à base de déchets de caoutchouc multicellulaire étanche ou non. Alphen A. von). Франц. пат. 1044278, 16.11.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 42, 9642 (нем.)]

Отходы губчатой резины вводят во взбитый в пену каучуковый латекс, формуют, коагулируют нагреванием и вулканизуют. Предварительно латекс обрабатывают по крайней мере двое суток трипсином и смешивают с диспергирующим в-вом, напр. олеатом калия. М. Л.

27096 П. Смесь для пропитки листового материала из стеклянных волокон. Кабберли, Хартман (Saturating composition for impregnated glass fiber sheet material. Cubberley Richard H., Hartmann William R.) [The Patent and Licensing Corp.]. Канад. пат. 506647, 19.10.54

Смесь для пропитки листового материала из стеклянного волокна, применяемого для заполнения температурных швов, состоит из водн. дисперсии каучукоподобного связующего, напр., полихлоропрена, летучего, совместимого с водой смачивающего агента и небольшого кол-ва загустителя — растительной смолы, альгина, метилцеллюлозы (не менее 0,16% по весу влажной смеси) или бентонитовой глины. Кол-во загустителя недостаточно для существенного повышения вязкости смеси, разб. до 2—10% и достаточно, чтобы воспрепятствовать миграции каучука на поверхность материала во время сушки. М. Л.

27097 П. Процесс получения из латекса растворимого хлорированного каучука (Process for the preparation of soluble chlorinated rubber from latex) [Rubber-Stichting]. Англ. пат. 721512, 5.01.55 [Rubber Abstrs, 1955, **33**, № 4, 142 (англ.)]

Для получения хлорированного каучука, полностью растворимого в р-рителях, применяемых в лакокрасочной пром-сти, латекс стабилизуют, хлорируют полученную подкисленную водн. дисперсию каучука, доводят ее конц-ию до 30%, кислотность до 0—8 н. или щелочность до 0—6 н., хлорируют, пока образец после осаждения и сушки не окажется вполне растворимым в указанных р-рителях и, если требуется, осаждают хлорированный каучук и отделяют его от жидкости. М. Л.

27098 П. Способ приготовления продуктов хлорирования высокополимерных веществ, содержащих полибутадиен. Дельфс, Дезамари, Блёмер (Verfahren zur Herstellung von Chlorierungsprodukten hochmolekularer Stoffe, welche 1,3-Butadien polymerisiert enthalten. Delfs Detlef, Desamari Kurt, Blömer Alfred) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 899411, 18.01.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 26, 5868 (нем.)]

Полибутадиен хлорируют в р-рителях, растворяющих исходный и конечный продукты, в присутствии в-в, связывающих к-ту, напр. карбонатов и бикарбонатов щел. металлов, окисей, гидроокисей и карбонатов Mg или щел.-зем. металлов или солей слабых к-т, напр. фосфорной, борной или уксусной. М. Л.

27099 П. Арсенитный активатор катализатора. Вильямс (Arsenite catalyst activator. Williams Harry Leverne) [Polymer Corp. Ltd]. Пат. США 2655495, 13.10.53

Усовершенствование способа низкотемпературной эмульсионной полимеризации бутадиена-1,3 и его смесей с сополимеризуемыми соединениями в присутствии перекисных катализаторов и активаторов ($FeSO_4$, пирофосфат щел. металла или растворимое органич. клешневидное соединение с общей ф-лой $R_2N(CH_2)_2NR_2$, или его водорастворимые соли, где R — карбоксиалкильная группа) заключается в том, что к смеси в качестве активатора добавляют немного растворимого арсенита. Б. М.

27100 П. Полимеризация ненасыщенных соединений. Кендалл (Polymerization of unsaturated compounds. Kendall C. E.) [Dunlop Rubber Co., Ltd]. Англ. пат. 715382, 15.09.54 [India — Rubber J., 1954, **127**, № 26, 32 (англ.)]

Для инициирования полимеризации соединений, содержащих группу $CH_2 = C <$, в массе, р-ре или эмульсии, в полимеризационную систему вводят перекисное соединение и органич. в-во, имеющее тиокарбонильную группу, атом C которой связан непосредственно с атомом N и либо с другим атомом N, либо с атомом C. И. Т.

27101 П. Смешение бутилкаучука. Казинс (Compounding of butyl rubber. Cousins Edward) [The Goodyear Tire and Rubber Co.]. Пат. США 2690780, 5.10.54

В камерные смеси из СК, полученного полимеризацией изоолефинов с небольшой добавкой полиенов, вводят 0,01—1,0 вес. ч. органич. азотсодержащего соединения, напр. арилдинитрозосоединения или арилдиоксима и 0,1—20 вес. ч. по крайней мере одного органич. изоцианата, содержащего не менее одной изоциановой группы, и затем вулканизуют. И. Т.

27102 П. Способ смешения каучука. Те-Гротенхёйс (Process of compounding rubber. Te Grotenhuis Theodore A.) [The General Tire and Rubber Co.]. Канад. пат. 504633, 27.07.54

В водн. дисперсию полимера (напр., сополимера бутадиена со стиролом), имеющего пластичность по Муни < 40, вводят дисперсию сажи (25—70% сажи на полимер) и совместно коагулируют. Коагулюм шприцуют через отверстие размером $< 6{,}5 — 19{,}5$ *мм*. Шприцевание производят до полной просушки для того, чтобы разрушить еще не затвердевшие агломераты сажевых частиц. Ю. Д.

27103 П. Получение пористых пластических материалов и резин. Стандер, Шлессингер (Preparation of gas expanded plastic materials. Stander Ruth L., Schlessinger Ruth L.) [Dominion Rubber Co. Ltd]. Канад. пат. 506611, 19.10.54

В качестве порообразователей при получении пористых пластмасс и резин применяют бифенилазо-*n*-толилсульфон или арилазосульфон или фениларилазосульфон, в которых ароматич. кольца связаны с Н, галогеном или алкилом. И. Т.

27104 П. Жесткие каучуковые композиции для железнодорожного оборудования. Ямамото (Hard-rubber composition for use in railway eguipment. Yamamoto Masami) [Nagahama Rubber Industries Co.]. Япон. пат. 5035, 2.10.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 19, 11832 (англ.)]

Композиция из 100 ч. хлористого винила, 15 ч. полибутадиена и 5 ч. стеарата кальция вальцуется и подвергается формованию. Продукт обладает водостойкостью, теплоизоляционными и амортизирующими свойствами. Ю. Д.

27105 П. Способ приготовления формовых изделий из эластомеров (Verfahren zur Herstellung von Formkörpern aus Elastomeren) [Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler]. Швейц. пат. 299373, 16.08.54 [Chimia, 1954, **8**, № 10, 243 (франц.)]

В качестве наполнителя применяют продукты, полученные осаждением р-ра растворимого стекла солью одного из элементов II—IV групп периодической системы. Л. П.

27106 П. Способ вулканизации резиновых формовых изделий. Краммер (Verfahren zum Vulkanisieren von Kautschukformstücken. Krammer Karl) [Siemens-Schuckertwerke A.-G.]. Пат. ФРГ 901470, 11.01.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 40, 9173 (нем.)]

Невулканизованная резиновая смесь перед внесением в пресс-форму подвергается без давления действию электрич. поля ВЧ до достижения т-ры вулканизации или близкой к ней, затем переносится в пресс-форму и вулканизуется. А. Л.

27107 П. Смазка для форм при изготовлении формовых изделий из натурального или синтетического каучука. Хемпель, Шнейдер, Кведфлиг, Фроманди (Formeneinstreichmittel für die Herstellung geformter Artikel aus künstlichem oder natürlichem Kautschuk. Hempel Herbert, Schneider Paul, Quaedvlieg Mathieu, Fromandi Guido) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 898810, 3.12.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 38, 8683—8684 (нем.)]

Смазкой для вулканизационных форм является продукт р-ции органич. соединений (**I**), содержащих активный Н с окисями алкиленов (**II**) (напр., окисью этилена или пропилена), цепь конечного продукта содержит 45—75 молекул **II**. К **I** относятся в-ва, присоединяющие **II** с образованием одной или нескольких цепей, напр., такие содержащие группы OH, SH или COOH в-ва как спирты, фенолы, меркаптаны, амины, амиды к-т или карбоновые к-ты, а именно — 9,10-октадеканол, додециловый спирт, гексанол, крезол, изододецилфенол, полиоксибензол, меркаптобензотиазол, стеариламин, олеиновая к-та, ее амид, амид-N-(*n*-оксибензил) олеиновой к-ты. Также можно прибавлять поверхностно-активные в-ва. С. Б.

27108 П. Способ изготовления вымываемого сердечника при производстве резиновых изделий в пресс-формах. Самнер (Verfahren zur Herstellung eines auswaschbaren Formkerns für die Herstellung formgepreßter Gegenstände. Sumner James Douglas) [Dunlop Rubber Co. Ltd]. Пат. ФРГ 883494, 16.07.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 35, 7998 (нем.)]

Вымываемый сердечник получают из твердой массы сплавленных водорастворимых металлич. солей с т. пл. 200—300°, напр. Na_2CO_3, $NaNO_3$ и KNO_3; KCl, NaCl, безводн. $ZnCl_2$ и $MnCl_2$; $MgCl_2$ и $FeCl_3$; $NaNO_3$. М. Л.

27109 П. Изоляция для высоковольтных кабелей и проводов. Новак, Шмиц (Elektrische Kabel und Leitungen für höhere Spannungen. Nowak Paul, Schmitz O.). Пат. ФРГ 894865, 29.10.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 26, 5827 (нем.)]

Изоляция состоит из нескольких слоев. Внутренний слой состоит из смеси полиизоолефина (**I**) и полиарилолефина (напр., 80% полиизобутилена (**II**) и 20% полистирола), следующий слой из вулканизованной смеси вулканизующегося в-ва с **I** (напр., сополимер бутадиена и стирола 25 ч., **II** 10 ч., остальное мягчитель, противостаритель, неорганич. наполнители, ZnO и ускоритель). Ю. Д.

27110 П. Липкая лента для упаковки и подобных целей. Кёниг (Sealing strips for packages or the like. Koenig C.). Англ. пат. 722518, 26.01.55 [Rubber Abstrs, 1955, **33**, № 5, 194 (англ.)]

Лента на основе резинового клея состоит из клеящей ленты и проходящей по ее середине более узкой отрывающей ленты, наружная поверхность которой не покрыта клеем. Лента имеет поперечное или перекрещивающееся рифление, препятствующее соприкосновению всей поверхности соседних слоев ленты, при сматывании в рулон. Рифление наносится при пропускании ленты между резиновым и металлич. валиком, с соответствующим рисунком по краям. Б. К.

27111 П. Усовершенствование липких лент (Perfectionnements aux bandes adhesives) [La Cellophane Soc. An.]. Франц. пат. 1043828, 12.11.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 43, 9916 (нем.)]

Липкая лента состоит из пленки регенерированной целлюлозы и клеящего слоя, напр. из 250 ч. крепа, 300 ч. канифоли, 30 ч. модифицированной мочевиноформальдегидной смолы с мягчителем, 30 ч. ланолина и 10 ч. дифенилхлорида. Для повышения клейкости внутреннюю поверхность клеящего слоя покрывают олифой, а наружную поверхность во избежание склеивания покрывают слоем стеарата NH_4, рицинолеата Na и хромстеаратохлорида (Quilon). М. Л.

27112 П. Улучшение клеящих составов (Perfectionnements aux compositions adhésives) [Minnesota Mining and Manufacturing Co.]. Франц. пат. 1051468, 15.01.54 [Bull. Inst. text. France, 1954, № 48, 186 (франц.)]

Клеящие составы представляют собой смесь неопрена и фенолальдегидной смолы, растворенную в подходящем летучем р-рителе. Смола является продуктом конденсации фенола, замещенного в пара-положении радикалом с боковой цепью с $\geqslant 3$ атомами С (напр., *n-трет*-бутилфенол, *n*-фенилфенол или *n*-октилфенол), с альдегидом, соответствующим насыщ. алифатич. спирту (напр., формальдегид или ацетальдегид). Отношение альдегид : фенол равно 1,2 : 1 — 1,6 : 1. Смола составляет 65—85% от веса неопрена. Клеящие составы применяют в виде пленки, получающейся при испарении р-рителя и короткой вулканизации при $\sim 20°$. М. Л.

27113 П. Крепление губчатой резины к металлам. Грегори (Bonding of sponge rubber to metals. Gregory C. H.) [Silent Channel Co. Ltd]. Англ. пат. 720549, 22.12.54 [Rubber Abstrs, 1955, **33**, № 4, 167 (англ.)]

Пленку из невулканизованной резиновой смеси крепят к металлич. предмету с помощью изоцианатного склеивающего агента и нагревают до 100°. При последующем формовании губчатой резиновой смеси,

эта пленка вулканизуется и, таким образом, склеивает губчатую резину с металлич. вкладышем или основанием. М. Л.

27114 П. **Способ изготовления растяжимых эластичных пластин из волокнистого материала и дисперсии эластомера. Энслин, Грун** (Verfahren zum Herstellen von dehnbaren, elastischen Platten aus Faserstoffen und der Dispersion eines Elastomers. Enslin Oskar, Gruhn Wilhelm) [Metallgesellschaft A.-G.]. Пат. ФРГ 882002, 6.07.53 [Gummi und Asbest, 1954, **7**, № 5, 246 (нем.)]

Редкая ткань, напр. тюль, в расправленном состоянии погружается один или несколько раз в суспензию или р-р эластомера. В отверстиях ткани после ее вынимания остаются пленки жидкости, которые после высушивания или затвердевания образуют сплошную пластину. Для создания отдельных воздухопроницаемых участков на вынутую из жидкости ткань направляют одну или несколько резко ограниченных, периодически прерываемых струй сжатого воздуха. О. С.

27115 П. **Поясные ленты для одежды. Лейтч** (Waistbands for garments. Leitch W.) Broadstone Synthetics, Ltd]. Англ. пат. 707055, 14.04.54 [Rubber Abstrs, 1954, **32**, № 7, 322 (англ.)]

Доп. к РЖХим, 1956, 5160. Лицевая сторона ленты снабжена продольно расположенными узкими резиновыми ребрами, изготовленными из СК, в частности из р-ра вулкапрена. Ленты могут быть изготовлены бесконечными с последующей нарезкой. В. Л.

27116 П. **Привулканизация резиновых смесей. Клейнер, Байер, Эккер, Таубе** (Aufvulkanisieren von Kautschuk auf Unterlagen. Kleiner Helmut, Bayer Otto, Ecker Ruprecht, Taube Karl) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 900270, 20.12.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 18, 4051 (нем.)]

Доп. к РЖХим, 1956, 8135. Диизоцианат вводится не в резиновую смесь, а наносится между склеиваемыми слоями. М. Л.

27117 П. **Сжимающий пластометр. Мор** (Compression plastometer. More A. R.) [Wallace H. W. and Co. Ltd]. Англ. пат. 712701, 28.07.54 [Rubber Abstrs, 1954, **32**, № 11, 488 (англ.)]

Образец каучука помещается в пластометр и формуется до достижения необходимой для испытания толщины движением первой плиты относительно второй, неподвижной. При испытании движется вторая плита, в то время как первая остается неподвижной. Плиты нагревают до стандартизованной т-ры паром или электричеством. Игла самоарретирующегося микрометра с циферблатом опирается на выступ нижней плиты. Пластичность измеряется степенью сжатия образца диам. 10 *мм* и толщиной 1 *мм* под грузом 10 *кГ* в течение 15 сек. Давление прикладывается с помощью пружины, отпускаемой электрич. путем, после 10-минутного нахождения плит в фиксированном начальном положении. М. Р.

См. также: 25594, 25879—25881, 25893, 27847

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ. ПЛАСТМАССЫ

27118. **Синтетические смолы для изготовления штампов и другого инструмента. Баркли** (Synthetic resin tooling. Barclay T. M.), Tooling, 1955, **9**, № 6, 46—53 (англ.)

Элементарные сведения о смолах (полиэтиленовых, фенолформальдегидных, полиэфирных, эпоксидных), наполнителях (в частности, стекловолокна), а также о возможности использования пластич. масс для изготовления вырубных и вытяжных штампов и другого инструмента (кондукторов и т. д.). Е. Х.

27119. **Применение пластмасс в электрических измерительных приборах. Хаяси** (電氣計器測定器. 林俊孝), プラスチツクス, Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1955, **6**, № 1, 70—74 (япон.)

27120. **Применение пластмасс в строительстве лифтов. Мацуи** (エレベーター. 松井功), プラスチツクス, Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1955, **6**, № 1, 75—80 (япон.)

27121. **Экспрессное открытие хлора в различных материалах. Хорошая Е. С., Ковригина Г. И.,** Завод. лаборатория, 1954, **20**, № 2, 165

Качественное открытие хлора в смолах, пленках, тканях, пропитанных или покрытых пластикатами, основано на разложении исследуемых материалов (поджигают спичкой) с выделением хлористого водорода, который определяют по реактивной бумажке конго. Н. Л.

27122. **Исследование дегазотермостойкости поливинилбутираля масс-спектрометрическим методом. Ерофеев Б. В., Каюкова М. В., Трофимов А. В.,** Завод. лаборатория, 1953, № 4, 452—453

27123. **Метод испытания качества клеевых швов. Марра, Вильсон** (Preliminary report on test method for evaluating gluability of hardboard. Marra G. G., Wilson J. W.), J. Forest Prod. Res. Soc., 1953, **3**, № 4, 24—28 (англ.)

Описан метод испытания качества клеевого шва досок, склеенных казеиновым и мочевиноформальдегидным клеями. При испытаниях принималось во внимание время выдержки, давление, т-ра, кол-во наносимого клея и влажность древесины. Приводятся графики и таблицы испытаний. А. Ф.

27124. **Полиэтилен. Хантер** (Polythene twenty-one years after its discovery. Hunter E.), Chemistry and Industry, 1955, № 15, 396—403 (англ.)

Обзор методов получения, строения, свойств и применения. Библ. 24 назв. Л. П.

27125. **Полимеризация действием γ-лучей. Андерсон, Мартен** (Polimerizzazione per opera di «raggi gamma». Anderson L. C., Martin J. J.), Mater. plastiche, 1955, **21**, № 8, 673—678 (итал.)

Описано в популярной форме действие γ-лучей на хим. связи и эффекты, вызываемые облучением ими мономеров и полимеров. Рассмотрены техно-экономич. соображения о целесообразности полимеризации этилена и других мономеров действием γ-лучей. Л. П.

27126. **Поля с высокой интенсивностью излучения и их влияние на синтез и свойства высокополимерных соединений. Баллантайн** (Highly intense radiation fields and their effects on synthesis and properties of high polymers. Ballantine David S.), Mod. Plast., 1954, **32**, № 3, 131—132, 134, 136, 138—139, 142, 228—232 (англ.)

Обзор работ по изучению влияния α-, β-, γ- излучений и нейтронов на процесс полимеризации и свойства высокополимеров. Описано оборудование Brookhaven National Laboratory для интенсивного облучения испытуемых образцов γ-лучами, получаемыми от кобальтового цилиндра (длиной 330 *мм* и внутренним диам. 19 *мм*), активированного облучением нейтронами. Обсуждаются экономич. преимущества применения для полимеризации и улучшения свойств полимеров γ-облучения и других видов облучения. Библ. 44 назв. С. Ш.

27127. **Непрерывный метод получения полиэтилена на установке полузаводского типа. Кодама, Танигути, Юаса, Ота, Тэрада** (ポリエチレンの半工業的連續製造試驗. 兒玉信次郎, 谷口五十二, 湯淺幸雄, 太田忠尙, 寺田裕), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1954, **57**, № 6, 439—441 (япон.)

Дана схема эксперим. установки для получения полиэтилена непрерывным методом. Полимеризация этилена проводилась под давл. 800—1450 *атм* и 150—240° в присутствии кислорода до 0,05%. Получен полиэтилен с мол. весом от 20500 до 83000. Выход (*г/час*) от 1,8 до 16%. Общий выход от 6,12 до 73%. Подробно показано влияние т-ры, давления и кол-ва кислорода на полимеризацию этилена и физ. свойства полиэтилена. В. И.

27128. Аценафтилен — новый мономер, его полимеры и сополимеры. Вильямс, Кауфман (Acenaphthylene: a new monomer, its polymers and copolymers. Williams A. F., Kaufman M.), Trans. and J. Plast. Inst., 1954, **22**, № 50, 253—282 (англ.)

Обзор методов получения аценафтилена, его свойств, полимеров, сополимеров и методов полимеризации аценафтилена. Библ. 30 назв. Л. П.

27129. Производство и применение жестких поливинилхлоридных пластмасс. Хашер (Fabrication and use of rigid polyvinyl chloride plastics. Huscher J. L.), Mater and Methods., 1954, **39**, № 6, 119—134 (англ.)

Обзор физ.-хим. свойств жесткого поливинилхлорида, методов механич. обработки и формования его, способов соединения и данных для проектирования конструкций из поливинилхлоридного материала. Библ. 11 назв. И. Р.

27130. Применение поливинилхлоридного материала для конструирования машин и аппаратов в химической промышленности. Леви (Upotreba polivinilklorida za gradnju strojeva i aparata u kemiskoj industriji. Levi Benjamin), Tehnika, 1955, **10**, № 2, 241—244 (серб.; рез. франц.)

Приведены данные о хим. стойкости, теплостойкости и механич. прочности жесткого поливинилхлоридного материала и описаны некоторые аппараты и установки, сконструированные из него и примененные на югославском целлюлозном з-де в Приедоре. Л. П.

27131. Сварочный пруток для сварки винипласта нового профиля. Карпов А. А., Хим. пром-сть, 1953, № 10, 43

27132. Свойства и применения фторуглеродов. — (Properties and uses of fluorocarbons.—), Prod. Engng Annual Handb. Prod. Design, 1954, C3—C9 (англ.)

Обзор промышленных типов фторуглеродных пластиков (политетрафторэтилена, Kel-F, политрифторхлорэтилена, сополимера винилиденфторида и трифторхлорэтилена). Приведены также механич. свойства политетрафторэтилена с наполнителями (33—67% угля, 33—75% графита, 52% асбеста, 33% талька, 80% меди, 80% циркония). И. Р.

27133. Об использовании фталевого ангидрида, содержащегося в погонах производства полиэфирных смол. Бененсон М. В., Горловский С. И., Хим. пром-сть, 1953, № 4, 21

Извлечение фталевого ангидрида (**I**) из погонов произ-ва полиэфирных смол (содержание **I** до 25%) сводится к экстракции **I** горячей водой с последующей его кристаллизацией на холоду из водн. вытяжки в форме фталевой к-ты. Приводится технологич. схема действующей установки, для извлечения **I**, и режим процесса. Рекомендуемый метод пожаробезопасен, отличается простотой аппаратурного оформления и возможностью использования других продуктов, входящих в состав отходов. И. Ф.

27134. Литые смолы. Обургер (Gießharze. Oburger Wilhelm), Osterr. Maschinenmarkt, 1953, **8**, № 11/12, 161—163 (нем.)

Описаны ненасыщ. полиэфирные и эпоксидные смолы, а также беранит М 130 (полимеризованный хлорнафталин) в качестве литых смол. Приведены кратко области их применения и даны таблицы физ.-мех. свойств отлитых из них изделий. Е. Х.

27135. Синтез и изучение фенолфурфурольных смол. Исэческу, Урсу, Гольденберг (Produits obtenus à partir du furfurol et de ses dérivés. Études sur la résine furfurol-phénolique. Synthèse de la résine furfurol-phénolique. Isăcescu Dimitrie A., Ursu Victoria, Goldenberg N.) Rev. chim. (Bucuresti), 1954, **2**, № 97—105 (франц.)

Показаны техно-экономич. преимущества фенолфурфурольных смол, полученных при эквимолекулярных соотношениях фенола к фурфуролу в присутствии щелочи (метод авторов), по сравнению с фенолформальдегидными смолами. По приведенным показателям, прессматериалы и древпластмассы на основе фенолфурфурольных смол не уступают соответствующим пластикам на основе фенолформальдегидных смол. Л. П.

27136. Фенолфурфурольные термореактивные смолы. Микеш (Furfurolos bakelitok szerkezete. Mikes Janos), Vegyipari kut. int. közl., 1954, **4**, 222—227 (венг.; рез. русс., англ.)

В результате определения длительности отверждения (ДО) при 160° фенолформальдегидных смол резольного и новолачного типа (с отвердителем), фенолфурфурольных продуктов конденсации и их смесей в соотношении 1 : 1 (всего 50 смесей) установлено, что ряд смесей дает «эвтектику» ДО. Так, если ДО ксиленолфурфурольной смолы (**I**) 45 мин. и новолачной (с отвердителем) *n*-крезолформальдегидной смолы 18 мин., то ДО смеси этих смол 6 мин., т. е. меньше, чем у наиболее реакционноспособной смолы — фенолформальдегидной новолачного типа с отвердителем (**II**); у резольной *n*-крезолформальдегидной смолы ДО 23 мин., у **I** — 45 мин., смеси — 15 мин., у ксиленолформальдегидной новолачной (с отвердителем) смолы ДО 35 мин., у **I** — 45 мин., у смеси — 25 мин.; у *n*-крезолфурфурольной смолы (**III**) ДО — 11 мин., у **II** — 7 мин., у смеси ~5 мин.; у *о*-крезолформальдегидной резольной смолы ДО ~14 мин., у **III** — 11 мин., у смеси — 7 мин.; у *n*-крезолформальдегидной новолачной (с отвердителем) смолы ДО ~ 17 мин., у **III** — 11 мин., у смеси — 7 мин.; у *о*-крезолфурфурольной смолы (**IV**) ДО — 18 мин, у **II** — 7 мин., у смеси ~ 4 мин.; у ксиленолформальдегидной резольной смолы ДО 35 мин., у **IV** — 18 мин., у смеси ~11 мин.; у *м*-, *n*-крезолфурфурольной смолы (**V**) ДО—17 мин., у *n*-крезолформальдегидной новолачной (с отвердителем) ДО—17 мин., у смеси ~ 5 мин.; у *n*-крезолформальдегидной резольной смолы ДО ~ 22 мин., у **V** — 17 мин., у их смеси — 10 мин.; у фенолфурфурольной смолы (**VI**) ДО—9 мин., у *n*-крезолформальдегидной новолачной (с отвердителем) смолы — 17 мин., у их смеси — 8 мин. В одном случае ДО смеси оказалась выше, чем ДО каждого из компонентов: при ДО **VI** — 9 мин. и *о*-крезолформальдегидной резольной смолы — 15 мин., ДО смеси — 25 мин. Л. П.

27137. Мочевиноформальдегидная смола, совмещенная с диэтиленгликолем. Петров Г. С., Дерковская И. Л., Хим. пром-сть, 1953, № 8, 23—25

При конденсации мочевины (**I**) с формальдегидом (**II**) в 2 стадии (при pH 4,5—5,2, затем при pH 7,5—8,0) получена смола, которая после частичного обезвоживания конденсировалась с диэтиленгликолем (**III**). Соотношение компонентов: **I** — 1 моль, **II** — 2 моля, **III** — 50% от веса **I**, аммиачной воды — 10% от веса **I**. В работе было установлено, что введение в мочевиноформальдегидную смолу **III** значительно повышает ее стабильность при хранении, морозостойкость и эла-

стичность. III химически связывается, вступая, подобно одноатомным спиртам, в смоляной комплекс через образование эфирной связи. При отверждении совмещенной с III смолы щавелевой к-той при $\sim 20°$ выделяется 1,4—1,5% летучих в-в, в том числе 0,05% II. Летучие в-ва выделяются длительное время, но наиболее интенсивно за первые 2 часа после введения катализатора отверждения. С. Ш.

27138. Использование отходов производства изделий из пластмасс. Каган Д. Ф., Пик И. Ш., Зайцева А. М., Хим. пром-сть, 1953, № 10, 40—42

27139. Конструирование деталей из найлона. Циммерли (Designing fabricated nylon parts. Zimmerli R. B.), Mach. Design, 1954, **26,** № 3, 153—159 (англ.)

Описаны свойства найлона (I) и его применение для изготовления деталей машин методами литья под давлением. Для спец. целей применяется «найлатрон G» (II) (I с графитовым наполнителем) и «найлатрон GS» (III) (I с дисульфидом молибдена), которые обладают гораздо большей прочностью на растяжение, изгиб и сжатие, износоустойчивостью и низкими коэфф. сухого трения, чем обычный I, уступая ему по удельной ударной вязкости. II и III применяются для изготовления трущихся деталей, работающих без смазки или с затрудненной смазкой. И. Р.

27140. Пластмассы, растворители и пластификаторы для них. Строение, характеристика и применение. Маттис (Les matières plastiques, leurs solvants et plastifiants. Constitution, caractéristiques et usages. Matthis A. R.), Ind. chim. belge, 1953, **18,** № 10, 1057—1073; № 11, 1179—1188 (франц.)

Приведены таблицы физ., физ.-хим. (включая данные по светостойкости и хим. стойкости) свойств, показателей механич. прочности, термич. показателей (включая теплопроводность, теплоемкость, коэфф. термич. расширения) и диэлектрич. свойств фенолформальдегидных пластиков (20 различных видов, отличающихся наполнителем, а также резолов, модифицированных канифолью), фенолфурфурольных пластиков (3 вида), мочевиноформальдегидных, анилиноформальдегидных, меламиноформальдегидных (8 видов) пластмасс, алкидных смол, виниловых пластиков (23 типа), аллиловых пластиков, полиэтилена, политетрафторэтилена, кумароninденовых смол, силиконовых пластиков и каучуков (3 типа), целлюлозных пластмасс (10 типов). Приведены константы наиболее распространенных р-рителей для высокополимеров и показатели 120 видов пластификаторов, включая данные по их совместимости с различными видами эфиров целлюлозы, поливиниловыми соединениями и полиэтиленом. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 8144. Л. П.

27141. Применение органических красителей для окраски пластмасс. Олке (Proceedings of the society. The use of organic colouring matters in plastics. Oehlcke C. R. M.), J. Soc. Dyers and Colourists, 1954, **70,** № 4, 137—145 (англ.)

Приводится характеристика органич. красителей, тонеров, пигментов; методы окраски пластич. масс (ацетилцеллюлозы, поливинилхлорида и полистирола), а также обоснование выбора органич. красителей. Дается характеристика ряда органич. красителей в отношении их светопрочности. Т. Ф.

27142. Литье под давлением. Морс (The injection molderscope. Morse A. R.), SPE Journal, 1954, **10,** № 1, 24, 35 (англ.)

Касаясь опубликованной статьи об устройствах для предварительной пластикации материалов при литье под давлением (см. РЖХим, 1954, 28071), автор указывает, что в ней дано одностороннее освещение таких устройств и что современные устройства работают ненадежно и могут быть оправданы лишь при произ-ве крупных изделий. Далее, касаясь произ-ва литьем под давлением коробок для упаковки различных товаров, автор указывает, что метод формования под вакуумом этих изделий имеет лишь в некоторых случаях ряд преимуществ перед литьем под давлением. Е. Х.

27143. Как избежать впадин, пустот и напряжений у толстостенных или с различной толщиной стенок изделий из термопластичных пластмасс. Волланд (Vermeidung von Einfallstellen, Lunkerbildung und Spannungen bei dickwandigen thermoplastischen Kunststoffen oder solchen mit großen unterschiedlichen Wandstärken. Volland Hans), Kunststoffe, 1954, **44,** № 11, 525—528 (нем.)

Описаны существующие методы литья под давлением толстостенных или с различной толщиной стенок изделий из термопластичных пластмасс. Указаны причины затруднений в работе и способы их устранения. Н. А.

27144. Условия формования жестких термопластичных листовых материалов и влияние их на физические свойства. Платцер (Rigid thermoplastic sheeting. An examination of the effect forming on their physical properties. Platzer Norbert), Mod. Plast., 1954, **32,** № 3, 144, 146, 148, 233 (англ.)

Проведен ряд испытаний для выявления оптимальной т-ры формования термопластичных листовых материалов. Установлено, что у полистирола и сополимеров (I) стирола и акрилонитрила с повышением т-ры формования уменьшается уд. ударная вязкость, которая взята как критерий прочности; вместе с этим уменьшается и усадка. Оптимальной т-рой формования для полистирола является 160—180°, для I 165—175°. У поливинилхлорида с повышением т-ры формования усадка уменьшается, но увеличивается опасность появления неровностей на материале у прижимного кольца. Оптимальной т-рой формования поливинилхлорида является 140—180°, сополимеров винилхлорида и винилацетата 140—160°. Е. Х.

27145. Предварительный высокочастотный подогрев термореактивных пресспорошков. Джакометти (Preriscaldamento a radiofrequenza delle polveri da stampaggio termoindurenti. Giacometti Giancarlo), Materie plastiche, 1954, **20,** № 2, 87—95 (итал.)

Описаны технич. параметры подогрева термореактивных пресспорошков перед прессованием посредством ВЧ-токов, характеристика промышленных генераторов мощностью 300 *вт* и 2 *квт* и режимы прогрева для разных загрузок. И. Р.

27146. Подшипники из пластмасс. Лю Го-лян (**塑料軸承. 劉國良**), **化學世界**, Хуасюэ шицзе, 1955, № 6, 288—289 (кит.)

27147. Инструмент из пластических масс. Вуд (Plastics tooling. The use of glass-fibre polyester resin laminates for the manufacture of drill- and trim-jigs. Wood Richard), Aircraft Prod., 1954, **16,** № 4, 149—154 (англ.)

Описаны применение стеклопластиков на основе полиэфирных смол для изготовления при низком давлении кондукторов для сверления и шаблонов для зачистки и отделки краев деталей самолетов и различные методы изготовления инструмента (формование с резиновым мешком, контактное формование, формование с применением мешков с песком для спрессования между собой отдельных слоев ткани). Приведены частные случаи использования, изготовленных таким образом, инструментов. Е. Х.

27148. Стеклотекстолит на основе полиэфирных смол. Нэгиси, Хаяси (**根ポリエステル補強用硝**

子纖維, 根岸只吉, 林佑吉), プラスチックス, Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1954, 5, №5, 14—21 (япон.)

Приведены физ. свойства стеклотекстолита, его применение и действие на него хим. реагентов. Для увеличения прочности и улучшения физ. свойств стеклотекстолита поверхность стекловолокна обрабатывается воланом (хромметакрилатохлорид), винилтрихлорсиланом или смолой GS-I (поливинилсилоксан). В. И.

27149. Стеклопластики в химической промышленности. I, II. Я р а и (Glass fibre reinforced plastics in the chemical industry. I, II. J a r a y F r a n c i s F.), Engineer, 1954, 198, № 5160, 839—842; № 5161, 870—873 (англ.)

Сообщение I. Описаны свойства смол (полиэфирных, эпоксидных, фенольных, фурановых, кремнийорганических и фтороуглеродных), применяемых в качестве связующих для стеклопластиков (I) и приведена таблица, характеризующая их хим. устойчивость к большому числу хим. в-в при $\sim 20°$.

Сообщение II. Описано практич. применение I в изготовлении трубопроводов для нефти, содержащей большое кол-во соленой воды, а также для парафинистой нефти, для гальванич. р-ров при т-рах не выше 40°; I на кремнийорганич. связующих применяются для транспортировки сильно окисляющих жидкостей при $\sim 20°$. Из I построены цистерны емк. 4500 *л* каждая для перевозки воды и жидкого топлива; такие цистерны отличаются легкостью, устойчивостью к коррозии и возможностью быстрого ремонта при повреждениях. Каждая цистерна изготовлена из 4 частей путем выкладки стекломатов с полиэфирной смолой. Описаны случаи изготовления цилиндрич. цистерн диам. $\sim 4{,}5$ *м*, креплений к ним, болтов и фитингов, а также труб и абсорбционных колонн. С. И.

27150. Применение асбофенольного материала для формования авиаконструкций. М а й л с (Moulded structures. Use of phenolic-impregnated asbestos. M i l e s F. G.), Rubber Age and Synth., 1953, 34, № 9, 397 (англ.)

Автор сообщает об изготовлении в формах крыльев самолетов, полуразмах которых равен 9,15 *м*, и радиолокационных отражателей диам. 4270 *мм* из асбестового войлока, пропитанного фенольными смолами. Изготовление в формах обеспечивает прочность и точную повторяемость размеров изделий, экономию времени и средств и высокие прочностные свойства изделий. Очень' схематично и кратко изложен процесс приготовления форм и самого формования. Е. Х.

27151. Получение сильноосновных анионитов. III. Производные поливинилового спирта. С э н д а, О д а (**強鹽基性イオン交換樹脂に關する研究. 第 3 報. ポリビニルアルコール誘導體. 千田整, 小田良平**) **工業化學雜誌**, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Soc., 1953, 56, № 7, 534—536 (япон.)

Рассмотрено получение анионитов действием на поливиниловый спирт $COCl_2$ с образованием хлорформиата. При обработке хлорформиата аммиаком образовывается амид, который с CH_2O и HCl дает $ROCONHCH_2Cl$. При взаимодействии последнего с пиридином или триэтиламином получены аниониты с небольшой обменной емкостью, но с сильно основными свойствами. Л. П.

27152. Практические указания по склеивающим материалам и вопросам склеивания.— (Design manual on adhesives.—), Mach. Design, 1954, 26, № 4, 143—174 (англ.)

Рассмотрены типы склеивающих материалов, их выбор, методы склеивания и типовые скрепления частей. М. Л.

27153. Склеивание металлов. Ф р и ш б и р, Ш е ф е р (Das Kleben von Metallen. F r i s c h b i e r E., S c h ä f e r W.), Plaste and Kautschuk, 1955, 2, № 2, 28—33 (нем.)

Дан обзор основных типов синтетич. смол, применяемых для склеивания металлов, при этом отмечено, что эпоксидные смолы дают наиболее прочный клеевой шов. Библ. 44 назв. Л. П.

27154. Исследование склеивания стыков ножевого шпона. Ш т у м п ф (Untersuchungen über die Furnierfugenverleimung. S t u m p f f G e o r g), Holz Roh- und Werkstoff, 1955, 13, № 1, 23—25 (нем.)

Изучено влияние добавок к клею «прессаль К-29» стеарата цинка и подобран оптимальный режим склейки. И. Р.

27155. Литьевые и заливочные смолы. К л а р к (Casting and potting resins: some chemical aspects. C l a r k e W. J.), Bell Labs. Rec., 1954, 32, № 12, 447—451 (англ.)

Рассмотрены строение, свойства, химизм и экзотермич. эффект отверждения стирольнополиэфирных и эпоксидных смол. Приведено описание процесса заливки электросхемы стирольнополиэфирными смолами. Л. П.

27156. Изоляционная обмотка из найлона. С у д з у к и (**絶緣テ-プ. ナイロンテ-プ. 鈴木要**), プラスチックス, Пýрасутиккусу, Japan Plastics, 1955, 6, № 1, 88—91 (япон.)

27157. Изоляционная обмотка из политетрафторэтилена.— (**絶緣テ-プ.テフロンテ-プ**), プラスチックス, Пýрасутиккусу, Japan Plastics, 1955, 6, № 1, 92—97 (япон.)

27158. Изоляционная обмотка из поливинилхлоридного материала. М и н а к а в а, С а с а к и (**絶緣テ-プ. 鹽化ビニルテ-プ. 皆川利男, 佐々木貞光**), プラスチックス, Пýрасутиккусу, Japan Plastics, 1955, 6, № 1, 98—104 (япон.)

27159. Современные инструменты, используемые при соединении пластмассовых труб. Т а к а к у б о (**最近のプラスチックス配管加工器具. 高窪量平**), プラスチックス, Пýрасутиккусу, Japan Plastics, 1955, 6, № 4, 28—32 (япон.)

27160. Нормализация прессформ. Д ь о (La normalisation des moules à compression. D i o t A.), Ind. plast. mod., 1954, 6, № 3, 8—9 (франц.)

Перечислены элементы прессформ, которые можно нормализовать (обоймы, заготовки для оформляющих деталей, системы толкания, детали крепления, системы нагрева), и преимущества, связанные с нормализацией (уменьшение стоимости и повышение качества прессформ и изделий, уменьшение задержки произ-ва и повышение его темпов). Е. Х.

27161 Д. Полимеризация терпенов скипидара и циклопентадиена «бензольной головки» фтористым водородом. Ч е р т к о в а С. И. Автореф. дисс. канд. техн. н., Уральск. политехн. ин-т, Свердловск, 1955

27162 П. Применение антистатических материалов для диэлектриков. Х а р м о н (Application of antistatic materials to dielectrics. H a r m o n C a r l y l e [Chicopee Manufacturing Corp.]. Пат. США 2676115, 20.04.54

Патентуется способ получения обладающих антистатич. свойствами пластифицированных полимерных диэлектриков путем обработки их менее чем 1 вес.% антистатич. в-ва. Способ отличается тем, что до окончания нанесения этого в-ва с поверхности полимера удаляется выделяющийся пластификатор повторным и равномерным протиранием поверхности приспособлениями из упругого материала. С. Ш.

27163 П. Способ получения катализаторов полимеризации, содержащих фосфорную и кремнефосфор-

ную кислоты, и применение этих катализаторов при полимеризации алкенов (Process for preparing polymerization catalysts containing phosphoric acid and silico-phosphoric acid and the application of these catalysts in the polymerization of alkenes) [Naamlooze Vennootschap de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Англ. пат. 696568, 2.09.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 8, 4730—4731 (англ.)]

Пористые частицы кизельгура пропитывают при 100—200° $H_4P_2O_7$ до содержания 60—80 вес.% фосфорной к-ты в пересчете на P_2O_5, после чего их обезвоживают при 300—400° без значительного изменения характера частиц; в полученном катализаторе содержание свободной к-ты эквивалентно 10—20 вес.% P_2O_5. Пористость кизельгура такова, что 100 *г* его в виде частиц размером 2—15 *мм* поглощают при 100—200° ~ 100 *г* P_2O_5 в виде $H_4P_2O_7$; по крепости шарик кизельгура диам. 7 *мм* должен выдержать нагрузку ⩾ 0,5 *кг*. Катализаторы пригодны для получения полиуглеводородов с 12—18 атомами С в молекуле, напр. тетра, пента- и гексамеров C_3H_6. Полимеризацию C_3H_6 целесообразно осуществлять в присутствии продуктов его полимеризации, в частности, ди- и тримера, что повышает выход высокомолекулярных продуктов. Я. К.

27164 П. Способ полимеризации ненасыщенных органических соединений в водной эмульсии (Verfahren zur Polymerisation ungesättigter organischer Verbindungen in wässeriger Emulsion) [Röhm und Hass G. m. b. H. chemische Fabrik]. Швейц. пат. 295076, 16.02.54 [Chimia, 1954, **8**, № 4, 102 (франц.)]

Полимеризация проводится в присутствии стабилизатора, не растворимого в воде, но растворимого в мономере. Я. К.

27165 П. Непрерывное получение гранулированных виниловых полимеров. Окамура (Continuous preparation of granular vinyl polymers. Okamura Seizo) [High Molecular Chemical Assoc.]. Япон. пат. 2445, 4.05.54 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 3, 2114—2115 (англ.)]

Мономер (стирол, винилацетат, метилметакрилат) полимеризуют в водн. среде с инициатором (перекись бензоила) нерастворимым в воде и растворимым в мономере и в присутствии диспергирующего в-ва (напр., желатин, поливиниловый спирт, $CaCO_3$, $BaCO_3$). Полимер удаляют со дна реактора. В. П.

27166 П. Уменьшение термопластичности высокополимеров (Decreasing of the thermoplasticity of high polymers) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Англ. пат. 722839, 2.02.55 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1955, **71**, № 4, 204 (англ.)]

Большое понижение термопластичности высокополимеров без сообщения им хрупкости достигается введением в них мономерного или полимерного ненасыщ. эфира или амида и нагреванием смеси с соединением, содержащим ⩾ 2 SH-групп. Этот процесс применим по отношению к виниловым полимерам, сложным эфирам целлюлозы, полиамидам и т. д. С. Ш.

27167 П. Способ получения полиэтиленового порошка, пригодного для покрытий. Линке (Verfahren zur Herstellung eines fur Überzugszwecke geeigneten Polyäthylenpulvers. Linke Roland) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik]. Пат. ФРГ 883646, 20.07.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 24, 5406 (нем.)]

Полиэтилен, содержащий полиизобутилен, измельчают, предварительно охладив его при нормальном давлении до т-ры ниже —80° при помощи жидкого N_2. Я. К.

27168 П. Полиалкилидены и их получение. Бакли, Рей (Polyalkylidenes and their manufacture. Buckley Gerard Dunstan, Ray Neil Hunter) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Канад. пат. 502082, 4.05.54

Патентуются полиалкилидены ф-лы — $[(R)CH]_n$—, где R — алкил и *n* — целое число > 10, находящееся обычно в пределах 50—10 000. В частности, патентуется полимер ф-лы — $[(CH_3)CH]_n$ —, где $n = 200$ — 1000, представляющий собой твердое, прозрачное, плавкое инертное стеклоподобное в-во. Полимеры этого типа получаются полимеризацией 1-диазоалкана с выделением N_2 в присутствии катализатора — безводн. $CuSO_4$, Cu-бронзы или Cu-порошка. А. Ж.

27169 П. Улучшение свойств полистирола. Клинг (Verfahren zum Verbessern der Eigenschaften von Polystyrol. Kling August) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik]. Пат. ФРГ 883645, 20.07.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 24, 5409 (нем.)]

Кроме пластификаторов обычного типа, в качестве добавок к полистиролу рекомендуются совмещающиеся с ним мягкие эластичные вязкие полимеры, напр. сополимеры бутадиена и диметилвинилэтинилкарбинола, этилового эфира акриловой к-ты или диэтилового эфира фумаровой к-ты. Полученные материалы обладают повышенной прочностью на удар и пригодны для изготовления прессовочных изделий и лаков. С. Ш.

27170 П. Полимеризация в газовой фазе при действии электрического разряда. Вейс, Гудуин (Gaseous polymerization by electrical discharge. Weisz Paul B., Goodwin Robert D.) [Socony-Vacuum Oil Co., Inc.]. Пат. США 2676145, 20.04.54

Перфторэтилен превращается в перфторуглеродные соединения с бо́льшим содержанием углерода при действии электрич. разряда при т-ре < 1000°. С. Ш.

27171 П. Полимеризация хлортрифторэтилена (Polymerising chlorotrifluoroethylene) [International General Electric Co. Inc.]. Австрал. пат. 156071, 29.04.54

Для получения полихлортрифторэтилена с т-рой размягчения > 220° дисперсию хлортрифторэтилена (I) в воде полимеризуют при pH 2,3—4,0. Дисперсия содержит I, воду в кол-ве > 1 вес. ч. на 1 вес. ч. I, органич. перекись для инициирования процесса, соединение тяжелого металла, способного существовать по крайней мере в двух валентных состояниях; это соединение растворимо в I или приобретает растворимость при введении соответствующего в-ва. В дисперсии находится также водорастворимый восстановитель для ионов тяжелого металла. А. Ж.

27172 П. Сополимеры перфторпропилена и тетрафторэтилена и способ их получения. Миллер (Copolymers of perfluoropropene and tetrafluoroethylene and method of making same. Miller William T.) [Government of the United States, as represented by the United States Atomic Energy Commission]. Канад. пат. 502765, 18.05.54

Способ получения высокомолекулярного твердого продукта состоит в том, что перфторпропилен (9 ч.) сополимеризуется с тетрафторэтиленом (1 ч.) при т-ре < 0° (напр., при —16°) в присутствии перекиси трихлорацетила. Получаемый сополимер деформируется менее чем на 50%, при давл. ~ 70 *кГ/см²* при 125°. А. Ж.

27173 П. Способ получения поливинилхлорида (Verfahren zur Herstellung von Vinylchloridpolymerisaten) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik A.-G.]. Швейц. пат. 295067, 16.02.54 [Chimia, 1954, **8**, № 4, 103 (франц.)]

Однородный по степени полимеризации поливинилхлорид получается при непрерывной водно-эмульсионной полимеризации и постоянной конц-ии мономера,

равномерном перемешивании и непрерывном выделении готового полимера. Я. К.

27174 П. Композиции поливинилхлорида со сложными линейными полиэфирами. Рихтер (Compositions comprising blends of vinyl chloride polymer with linear polyesters. Richter Henry J.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Канад. пат. 506962, 2.11.54

Способ получения композиций поливинилхлорида с линейными полиэфирами отличается тем, что к смеси, состоящей из поливинилхлорида (или сополимера винилхлорида с небольшим кол-вом в-ва, содержащего по крайней мере одну двойную связь, напр., сополимера с диметиловым эфиром фумаровой к-ты) и 10—200 вес.% линейного полиэфира добавляют 1—20 вес.% органич. перекиси и нагревают смесь до тех пор, пока она не потеряет растворимость в р-рителях для полиэфира. Линейный полиэфир представляет собой продукт р-ции алифатич. двухатомного спирта и насыщ. или ненасыщ. дикарбоновых к-т, содержащих $\geqslant 4$ атомов С, причем ненасыщ. полиэфир готовится из смеси насыщ. и ненасыщ. к-т, взятых в соотношении, соответственно, от 0,96 к 0,04 до 0,90 к 0,10. Патентуется также композиция, получаемая по этому способу. Л. П.

27175 П. Композиции из синтетических смол. Самюэл (Synthetic resin compositions. Samuel A. A.), Англ. пат. 721706, 12.01.55 [Rubber Abstrs, 1955, **33**, № 4, 154 (англ.)]

Модифицированные композиции получаются при введении в смолу до 15 вес.% гексахлорэтана. Напр., смесь (в ч.) 55 поливинилхлорида, 33 пластификатора, 10 гексахлорэтана, 1 стеарата Pb и 1 дибутиллаурата олова образует негорючую пленку. Другие композиции содержат поливинилхлорид, гексахлорэтан и фенольные или метакриловые смолы. З. И.

27176 П. Паста из винилхлоридной смолы. Ямасуге, Такано (Vinyl chloride resin paste. Yamasuge Kaoru, Takano Sachimitsu) [Oriental Chemical Co.]. Япон. пат. 6645, 23.12.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 19, 11841 (англ.)]

Смесь (в ч.) из 100 воды, 1 эмульгатора и 20—25 порошкообразной винилхлоридной смолы обрабатывают HNO_3 (или H_2SO_4, HCl, H_2O_2, $K_2Cr_2O_7$, Na_2O_2 или O_3) и оставляют на 30 мин.; в результате получают продукт с мол. в. > 1500. Я. К.

27177 П. Изделия из поливинилхлорида или его сополимеров. Хейзенберг, Клейне (Verfahren zur Herstellung von künstlichen Gebilden aus Polyvinylchlorid oder Mischpolymerisaten des Vinylchlorids. Heisenberg Erwin, Kleine Johannes). Пат. ФРГ 894894, 26.10.53 [Textil-Praxis, 1954, **9**, № 3, 293 (нем.)]

Полимер растворяется в смеси 1 ч. тетрагидрофурана и 3 ч. по крайней мере одного амида к-ты, напр. диметилформамида. Полученный р-р перерабатывается обычным способом. А. П.

27178 П. Производство металлических элементов, имеющих покрытие из политетрафторэтилена. Лав (Manufacture of metal elements provided with bonded coatings or coverings of poly-tetra-fluoro-ethylene. Love P. P.), [Glacier Metal Co., Ltd]. Англ. пат. 714498, 1.09.54 [Rubber Abstrs, 1954, **32**, № 12, 554 (англ.)]

Мелкодисперсный политетрафторэтилен опрессовывается при давл. $\geqslant 70$ $\kappa\Gamma/cm^2$ и прижимается к элементу, на который он должен быть нанесен. Элемент затем вращается и выделяющаяся теплота трения на поверхности раздела полимер — металл достаточна для подъема т-ры до 300—450°; для ускорения процесса нанесения элемент может подвергаться дополнительному нагреванию. Прочность соединения может быть улучшена введением на поверхность раздела фтора или фтористоводородной к-ты. Б. К.

27179 П. Способ крепления политетрафторэтилена к металлу. Леннокс, Гаррисон (Method of bonding of polytetrafluorethylene to metal. Lennox J. W., Harrison L.), Англ. пат. 705005, 3.03.54 [Rubber Abstrs, 1954, **32**, № 6, 255 (англ.)]

Политетрафторэтилен прикрепляется к металлу путем образования на поверхности металла спекшейся массы полимера, на которую наносят распыленный полимер и нагревают под давлением для размягчения или плавления полимера при 330—380°. В. Л.

27180 П. Способ нанесения покрытия на изделия из политетрафторэтилена. Кроз, Хедрик (Method of coating polytetrafluoroethylene articles and resulting articles. Croze Martin W., Hedrick Paul L.) [Minnesota Mining and Manufacturing Co.]. Пат. США 2689805, 21.09.54

Метод нанесения тонкого, гибкого, непрерывного, прочно связанного металлич. покрытия на поверхность пленки из политетрафторэтилена (I), полученной спеканием, заключается в том, что на пленку из I, не подвергнутую спеканию, наносится под вакуумом из газовой фазы тонкое непрерывное металлич. покрытие, неплавкое при т-ре спекания I, и пленка с покрытием затем спекается без плавления последнего. Б. К.

27181 П. Способ обработки виниловых соединений, в частности, поливинилхлорида (Procédé de traitement de combinaisons vinyliques et notamment du chlorure de vinyle) [Soc. d'Exploitation des Procédés F. Soulage]. Франц. пат. 1036175, 4.09.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 27, 6114 (нем.)]

Колпачки, ленты, кольца и другие уплотнительные изделия из поливинилхлорида перед установкой на место уплотнения (напр., закупориваемый сосуд) расширяют нагреванием до 70—120° и (или) обработкой соответствующей жидкостью, газом или паром, напр., погружением в ацетон или трихлорэтилен. Я. К.

27182. П. Ленты для кардочесальных и других текстильных машин. Клементс (Condenser tapes for carding and like textile machinery. Clements H.) [Andre Rubber Co., Ltd]. Англ. пат. 698969, 28.10.53 [Rubber Abstrs, 1954, **32**, № 2, 62 (англ.)]

Бесконечная лента состоит из гибкого полимера, инертного к олеину, напр., из поливинилхлорида или сополимеров винилхлорида. Лента может быть усилена по длине хлопковыми, шелковыми, найлоновыми или стеклянными волокнами. Для изготовления ленты поливинилхлорид пластифицируют 30% трикрезилфосфата или бутилацетилрицинолеата и стабилизируют 0,5—5% стеарата Li, силиката или карбоната Pb. Ю. В.

27183. П. Перчатки, рукавицы и подобные предметы одежды. Хейуэрт (Glover, mittens and similar articles of clothing. Haworth A. K.), Англ. пат. 716640, 13.10.54 [Rubber Abstrs, 1955, **33**, № 1, 25 (англ.)]

Рукавицы для промышленных целей изготовляются из трикотажных или обычных тканей, на которые наносится покрытие из поливинилхлорида. Для получения покрытия различной толщины в разных местах рукавицы, последняя, в местах, где требуется более толстое покрытие, имеет ворсистую поверхность. Способ нанесения покрытия описан в англ. пат. 681558. Б. К.

27184 П. Гибкие материалы и метод их изготовления. Хогг, Эванс (Flexible materials and method making same. Hogg W. H., Ewans T. R.) [Dunlop Rubber Co. Ltd.]. Англ. пат. 708055, 28.04.54 [Plastics, 1954, **19**, № 204, 246 (англ.)]

Композицию из текстильной ткани и пластифицированного поливинилхлорида в виде листов для облицовки

ракеток для настольного тенниса, перчаток для гольфа и т. п. получают путем продавливания дисперсии поливинилхлорида через перфорированный лист на подкладочный материал. Затем перфорированный лист снимают и полимер сплавляют на листе. И. Р.

27185 П. Гранульная полимеризация метилметакрилата. Линн (Bead polymerization of methyl methacrylate. Lynn William) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2701245, 1.02.55

Способ получения в процессе полимеризации метилметакрилата отдельных сферич. гранул диам. 1—20 μ состоит в энергичном перемешивании мономера с водой в присутствии Na-соли диоктилового эфира сульфоянтарной к-ты и катализатора полимеризации. Перемешивание прекращается до перехода в полимер значительных кол-в мономера и полимеризация протекает в основном в период, пока смесь остается неподвижной. Б. К.

27186. П. Эмульсия для виниловых смол. Охаси и др. (Emulsion for vinyl-type resins. Ohashi Kumao, et al) [East Asia Synthetic Chemical Industries Co.]. Япон. пат. 5039, 2.10.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 18, 11112 (англ.)]

Смесь (в ч.) 9,5 $CH_2 = CHCOOCH_3$, 0,6 этилполиоксиэтиленлаурата, 0,2 60%-ного додецилсульфата Na, 14,2 воды и 0,005 $(NH_4)_2S_2O_8$ нагревают 4 часа в автоклаве при 60°; в результате получают эмульсию с 91%-ным выходом полимера. Я. К.

27187 П. Способ получения поливинилового спирта. Биш (Process for the preparation of polyvinyl alcohol. Bisch Jean) [Produits Chimiques et Electrométallurgiques Alais, Froges et Camargue]. Канад. пат. 501622, 20.04.54

Способ получения поливинилового спирта отличается тем, что тонкодисперсный поливиниловый эфир карбоновой к-ты (поливинилацетат) смешивают с водой в отсутствие органич. р-рителя, и смесь обрабатывают небольшими порциями водн. р-ра сильной минер. к-ты (HCl) с конц-ией 20—25%. Кол-во к-ты (считая на безводн.) составляет 10—30 вес.% от взятого эфира. Смесь перемешивают до образования однородного вязкого р-ра и в несколько приемов добавляют небольшое кол-во воды, тщательно перемешивая до образования гомогенной смеси и завершения гидролиза. В конце процесса смесь разбавляют водой до конц-ии продуктов гидролиза 5—10% (при этом конц-ия к-ты ~3—10%) и очищают поливиниловый спирт от следов минер. и органич. к-ты. Для выделения и очистки полимера можно добавить смешивающийся с водой органич. р-ритель в кол-ве, достаточном для осаждения полимера, или же очистить полученный р-р путем диализа. А. Ж.

27188 П. Поливинилформалевая эмульсия. Кимура (Polyvinylformal emulsion. Kimura Koichi) [Kanegabuchi Textile Co.]. Япон. пат. 4344, 2.09.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 16, 9750 (англ.)]

Смесь 10 ч. поливинилформаля и 8 ч. $(n\text{-}CH_3\text{-}C_6H_4)_3PO_4$ вальцуется 15 мин. при 130°, охлаждается, вальцуется при ~20° и затем вновь вальцуется с 0,3 ч. в-ва ф-лы $RO(CH_2CH_2O)_nR'$ (R —алкил, а R'—арил) до получения 50 ч. стабильной эмульсии. С. Ш.

27189 П. Клейкая, теплоизоляционная пластическая композиция, Берже, Мэр, Морис (Composition-adhésive calorifuge, isolante et plastique. Berger Jean, Maire Georges, Maurice Pierre) [État Français]. Франц. пат. 1040557. 16.10.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 47, 10860—10861 (нем.)]

Для уменьшения теплопередачи содержащими реактивный заряд (ракетный состав) телами к их металлич. стенкам внутреннюю сторону последних покрывают массой из р-ра или эмульсии поливинилового соединения, пластификатора и огнестойкого теплоизоляционного в-ва. Масса может, напр., состоять (в %) из 25 эмульсии поливинилацетата, 5 бутилфталата (также с добавкой этиллактата), 20 талька, 30 литопона и 20 воды. Массу можно наносить и на заряд с целью предотвращения распространения пламени по поверхности заряда. Я. К.

27190 П. Полимеры и сополимеры амида N-пиридилитаконовой кислоты. Д'Алельо (Polymers and copolymers of N-pyridyl itaconic amide. D'Alelio Gaetano F.) [Koppers Co. Inc.]. Пат. США 2687400, 24.08.54

Патентуется продукт блочной полимеризации моноамида N-пиридилитаконовой к-ты. М. Л.

27191 П. Полимеры и сополимеры N-пиридилимидов малеиновой и цитраконовой кислот. Д'Алельо (Polymers and copolymers of the N-pyridyl imide of maleic and citraconic acids. D'Alelio Gaetano F.) [Koppers Co., Inc.]. Пат. США 2686773, 17.08.54

Патентуются продукты блочной полимеризации смесей N-пиридилимида малеиновой или цитраконовой к-ты с полимеризуемым мономером, содержащим группу $CH_2 = C<$. Я. К.

27192 П. Инициированная полимеризация акрилонитрила (Process for the catalytic polymerization of acrylonitrile) [N. V. Kunstzijdespinnerij Nyma]. Англ. пат. 717488, 27.10.54 [J. Text. Inst., 1955, **46**, № 4, A219 (англ.)]

Полимеризация акрилонитрила проводится в водн. р-ре, не содержащем эмульгатора с водорастворимым инициатором. Конц-ия мономера (или мономеров) поддерживается во время полимеризации постоянной путем энергичного перемешивания реакционной смеси с одним или более органич. р-рителем мономеров. Этот р-ритель не должен растворять инициатор и смешиваться с водой. Полиакрилонитрил, полученный этим методом, характеризуется однородностью по мол. весу и не содержит плохо растворяющихся высокомолекулярных фракций, затрудняющих переработку р-ров полимера. Ю. В.

27193 П. Растворитель для сополимеров акрилонитрила (Solutions of acrylonitrile polymers) [British Celanese, Ltd]. Англ. пат. 720199, 15.02.54 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1955, **71**, № 2, 109 (англ.)]

Сополимеры, содержащие 85—94 вес.% акрилонитрила и 15—6% низших алкилакриловых к-т или низших эфиров акриловой к-ты, легко растворимы в нитрометане, содержащем ⩽3% воды. Ю. В.

27194 П. Получение растворов полиакрилонитрила (Formation of solutions of acrylonitrile polymerization products) [American Cyanamid Co.]. Англ. пат. 717972, 3.11.54 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1955, **71**, № 1, 55 (англ.)]

Полиакрилонитрил растворим в водн. р-рах солей, содержащих высокогидратированные ионы, напр. в тиоцианатах. Сначала полиакрилонитрил смешивают с р-ром соли такой конц-ии, при которой еще не происходит растворения смолы, а затем добавляют необходимое кол-во соли; при этом время растворения уменьшается вдвое. Ю. В.

27195 П. Производство и применение растворов полимеров акрилонитрила (Production and use of solutions of acrylonitrile polymers) [British Celanese, Ltd.]. Англ. пат. 721947, 19.01.55 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1955, **71**, № 4, 204 (англ.)]

Полимеры акрилонитрила легко растворяются в смеси HNO_3, воды и органич. жидкости, которая в горячем виде является р-рителем для полиакрилонитрила, причем на 1—9 вес. ч. к-ты приходится 1 вес. ч. воды. С. Ш.

27196 П. Способ растворения или желатинирования полиакрилонитрила. Биндер (Verfahren zum Lösen oder Gelatinieren von Polyacrilnitril. Binder Hans) [Rottweiler Kunstseidefabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 885159, 3.08.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 13, 2926 (нем.)]

Для растворения или желатинирования полиакрилонитрила применяются расплавленные соли одно- или многоосновных органич. или неорганич. к-т и алифатич., аралифатич., циклоалифатич. или гетероциклич. аминов или смешанных аминов, которые могут быть также одно- и многоосновными. Для этой цели используются, напр., соли диметиланилина и соляной, фосфорной или малеиновой к-т, пиридинфосфат или диэтиланилиноксалат. Н. А.

27197 П. Раствор полиакрилонитрила. Хальбиг (Polyacrylnitrillösung. Halbig Paul). Швейц. пат. 293440, 16.12.53 [Chimia, 1954, **8**, № 4, 103 (франц.)]

Растворитель представляет собой смесь хоральгидрата и нитрометана. Я. К.

27198 П. Способ производства формованных изделий из термопластического полимера, соответствующее приспособление и получаемое этим способом формованное изделие (Procédé de fabrication de produits formés à partir d'un produit de polymérisation thermoplastique dispositif pour la mise en oeuvre de ce procédé et produit formé obtenu par ce procédé) [American Cyanamid Co.]. Швейц. пат. 292747, 16.11.53 [Chimia, 1954, **8**, № 6, 164 (нем.)]

Изделия из полиакрилонитрила формуют коагулированием р-ра полимера в среде, содержащей воду при т-ре $\leqslant 10°$. Я. К.

27199 П. Полимеризующиеся и полимерные композиции, содержащие аллилмеламин или аллилизомеламин. Томас (Polymerizable and polymerized compositions comprising an allylmelamine or allylisomelamine. Thomas Walter M.) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2712004, 28.06.55

Композиция содержит 1—75 вес.% (от смеси) меламина (или изомеламина), все атомы Н которого замещены органич. радикалами, из которых по крайней мере один, но не более трех, имеют ф-лу — $CH_2CH = CH_2$, а остальные могут представлять собой алкил, циклоалкил, арил или аралкил. В составе композиции находится также другое в-во, сополимеризующееся с первым, которое содержит группу $CH_2 = C<$, или же представляет собой ненасыщ. алкидную смолу, полученную из многоатомного спирта и олефиновых, ненасыщ. многоосновных к-т, содержащих в качестве реакционноспособных групп только этерифицирующиеся карбоксильные группы. В композиции может также находиться смесь двух последних в-в. А. Ж.

27200 П. Обработка продукта гидролиза сополимера винилхлорида. Саито (Aftertreatment of hydrolytic product of vinyl chloride copolymer. Saito Satoo) [Mitsui Chemical Industries Co.]. Япон. пат. 3138, 3.07.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 14, 8586 (англ.)]

Продукт гидролиза сополимера винилхлорида с винилацетатом диспергируют в спирте и пропускают газообразный галоген при УФ-облучении или без него. Для повышения т-ры плавления, теплостойкости и улучшения цвета продукта его промывают водой и сушат. В. П.

27201 П. Винильные сополимеры (Vinyl copolymers) [Canadian Industries Ltd]. Австрал. пат. 155965, 15.04.54

Линейный термопластичный полимер представляет собой продукт сополимеризации глицидилакрилата, акриловой к-ты и винильного соединения (или их смеси), не содержащего активных атомов Н. Кол-во акриловой к-ты и глицидилакрилата составляет $\leqslant 20$ вес.% от смеси. Сополимер способен образовывать пространственные структуры при нагревании. А. Ж.

27202 П. Полимеры, содержащие стирол и полуамид малеиновой кислоты, композиции и слоистые материалы на их основе. Снайдер (Polymeric styrene-maleamic acid and maleamate compositions and laminates. Snyder Harold H.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2691609, 12.10.54

Композиция содержит поливиниловый спирт и сополимер стирола с полуамидом малеиновой к-ты или аммонийную соль этого сополимера. Вязкость дисперсии сополимера в воде (конц-ия 15% твердых в-в) при рН 7,8 (устанавливается введением NH_3) составляет 4700—10 000 *спуаз* при 25°. А. Ж.

27203 П. Сополимеры ненасыщенных нитрилов с аллиловыми эфирами ароматических дикарбоновых кислот. Шокал, Шрёдер (Copolymers of unsaturated nitriles and allylic esters of aromatic dicarboxylic acids. Shokal Edward C., Schroeder Carl W.) [Shell Development Co.]. Канад. пат. 503598, 8.06.54

Патентуется сополимер 3—75% сложного эфира ароматич. поликарбоновой к-ты и спирта типа аллилового (напр., диаллилфталата) и 25—97% ненасыщ. нитрила, который может содержать в качестве заместителей в α, β-положении углеводородные радикалы с 1—10 атомами С, как, напр., нитрилы метакриловой или кротоновой к-ты. В. И.

27204 П. Сополимеры акрилонитрила с амидами и имидами бицикло-(2,2,1)-5-гептенкарбоновых кислот. Колдуэлл (Interpolymers of acrylonitrile with amides and imides of bicyclo-(2,2,1)-5-heptene carboxylic acids. Caldwell John R.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2706720 19.04.55

Патентуется р-р полимера, содержащего 65—95 вес% соединений ф-лы (I), где X имеет ф-лу —C(=O)N(R)(R′) и Y = X или атом H. X и Y могут также представлять группировку —C(=O)N(R′)C(=O) — которая одновременно насыщает обе валентности, связанные с X и Y. В ф-лах R — H, CH_3, C_2H_5 или β-C_2H_4OH и R′— то же что и R или C_6H_5. Р-рителем для полимера являются: диметилформамид, диметилацетамид, γ-бутиролактон, этиленкарбонат, этиленциангидрин, нитрил янтарной к-ты, диэтилформамид, диэтилацетамид, валеролактон или смесь ацетонитрила и диметилформамида в отношении 2 : 1. С. Б.

27205 П. Смешанный полимер 3-метиленфталида с акрилонитрилом. Кувер, Дикки, Ширер (3-methylenephthalide-acrylonitrile interpolymers. Coover Harry W., Jr, Dickey Joseph B.) Shearer Newton H. [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2697092, 14.12.54

Смолообразный сополимер содержит в связанном виде 5—95 вес.% 3-метиленфталида и, соответственно, 5—95 вес.% акрилонитрила. А. Ф.

27206 П. Способ получения полиалкиленполиаминов. Бестиан (Verfahren zur Herstellung von Polyalkylenpolyaminen. Bestian Herbert) [Farbwerke Hoehst, vormals Meister Lucius and Brüning]. Пат. ФРГ 881659, 2.07.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 14, 3107 (нем.)]

Полиалкиленполиамины образуются из первичных или вторичных аминов при р-ции с избытком α,β-алкиленимина в присутствии к-т или в-в, отщепляющих к-ты. Напр., октадециламин нагревают с β-хлорэтиламинхлоргидратом и этиленимином до 170—180°. Продукты применяются в текстильной и бумажной пром-сти и для получения пластмасс. Н. А.

27207 П. Соли полиаминов и перфторкарбоновых кислот. Литл (Salts of polymeric amines with perfluo-

rocarboxylic acids. Little Ernest Lewis, Ir) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2680717, 8.06.54

Патентуется соль маслорастворимого полиамина и перфторкарбоновой к-ты ф-лы $X(CF_2)_nCOOH$, где X— H или F и n — целое число от 3 до 20. Полиамин содержит $\geqslant$ 0,1 вес.% N, имеет отношение C/N $\geqslant$7 и характеристическую вязкость $\geqslant$0,1 (для 0,1%-ного р-ра в бзл. при 25°). Патентуется также композиция, содержащая углеводородное масло и 0,1—20 вес.% (от масла) указанной соли. А. Ж.

27208 П. Способ получения азотсодержащих продуктов полимеризации. Бестиан (Verfahren zur Herstellung von stickstoffhaltigen Polymerisationsprodukten. Bestian Herbert) [Farbwerke Hoechst vormals Meister Lucius und Brüning]. Пат. ФРГ 888170, 31.08.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 20, 4500 (нем.)]

Доп. к герм. пат. 836353 и 849407. Азотсодержащие полимеры образуются при полимеризации соединений, содержащих одну или несколько групп формулы $-C(R')(R'')N - C(R)_2C(R)_2$. В ф-ле R — H и (или) алкил, R′— H или низший алкил, R″ — H, углеводородный радикал или остаток сложного эфира, амида, нитрила или соли карбоновой к-ты. В качестве катализаторов полимеризации используются нейтр. эфиры H_2SO_4 или сульфоновых к-т. А. Ж.

27209 П. Полиоксиалкиленовые соединения. Лундстед (Polyoxyalkylene compounds. Lundsted Lester G.) [Wyandotte Chemicals Corp.]. Пат. США 2674619, 6.04.54

Смесь содержит полиоксипропиленовые (I) и полиоксиэтиленовые (II) соединения и связанный с ними органич. радикал — остаток многоосновной карбоновой к-ты с мол. в. < 200. Соединения характеризуются тем, что I цепи связаны с органич. радикалом со стороны реакционноспособного атома H и образуют оксипропиленовый полимер (III), а оксиэтиленовые группы, которые составляют 20—90 вес.% от смеси, связаны с III в виде II цепей; средний мол. вес III $\geqslant$900 (по определению OH-групп). Я. К.

27210 П. Эпоксидные композиции, содержащие галоид. Зек (Epoxide compositions containing halogen. Zech John D.) [Devoe and Raynolds Co., Inc.]. Пат. США 2712000, 28.06.55

Патентуются твердые смолоподобные композиции, представляющие смесь полиэфиров двухатомных фенолов, у которых значительная часть оксигрупп замещена частично группой — CH_2CHCH_2O и частично — группой — $OCH_2CH(CH_2X)OCH_2CHCH_2O$, где X — галоид. Я. К.

27211 П. Полимеры из двухатомных фенолов и дисульфоэфиров гликолей. Ридер, Уолсгров (Polymers from dihydric phenols and disulfonic esters of diols. Reeder Frank, Wallsgrove Eric Richard) [Courtaulds Ltd]. Пат. США 2680728, 8.06.54

Для получения полимера смешивают в эквивалентных соотношениях двухатомный фенол, содержащий незамещ. OH-группы, и ароматич. дисульфоэфир гликоля ф-лы $HO(CH_2)_mOH$, где m — целое число $\geqslant$ 2. В смесь вводят водн. разбавитель, не менее чем двукратное (по отношению к дисульфоэфиру) молекулярное кол-во щелочи и нагревают до кипения. В результате р-ции осаждается простой линейный полиэфир, который отделяют от раствора. А. Ж.

27212 П. Получение высокомолекулярных полиэфиров оксиуксусной кислоты. Лоу (Preparation of high molecular weight polyhydroxyacetic ester. Lowe Charles E.). Пат. США 2668162, 2.02.54

Патентуется способ получения полиэфиров оксиуксусной к-ты путем полимеризации гликолида, не содержащего воды и кислых загрязнений, при 150—245° в присутствии катализатора — тригалогенида или трехокиси Sb. Н. А.

27213 П. Получение и полимеризация производных α-оксикислот и эстолидов. Полли, Каннингем (Preparation and polymerization of derivatives of alpha-hydroxy acids and estolides. Polly Orville L., Cunningham Orin D.) [Union Oil Co.]. Пат. США 2681921, 22.06.54

Полимеризующаяся композиция получается при нагревании смеси, содержащей по крайней мере одну нерастворимую в воде α-оксикислоту (имеющую 5—30 атомов C), 1—2 *экв* в-ва ф-лы $R_nX(H)_m$ и 0,05—5 молей (на 1 моль к-ты) непредельного соединения. Вместо α-оксикислот можно использовать нерастворимые в воде эстолиды или дегидратированные эстолиды α-оксикислот, содержащие 10—60 атомов C. В качестве непредельных соединений используются органич. к-ты, содержащие сопряженную диеновую группировку, эфиры этих к-т или ненасыщ. углеводороды — стирол, α-метилстирол, изопрен, бутадиен, пентадиен или циклопентадиен. В ф-ле R — ненасыщ. углеводородный радикал, содержащий 3—20 атомов C, X — атом O, S или N, n и m — целые числа, причем $0<n$ и $m<3$ и сумма $n+m$ равна валентности X. Смесь нагревается при 150—200° с удалением воды, выделяющейся в результате р-ции этерификации и дегидратирования. А. Ж.

27214 П. Линейные полиэфиры из карбокси-2-оксиметилбензодиоксана. Бок, Андерсон (Linear polyesters of carboxy-2-hydroxymethyl benzodioxane. Bock Louis H., Anderson James K.) [Rayonier Inc.]. Пат. США 2699438 11.01.55

Патентуется линейный полиэфир, образующийся при конденсации соединения приводимой ф-лы в инертной атмосфере при температуре 200—300°. А. Ж.

27215 П. Способ получения смолоподобного продукта конденсации. Эйдженс (Verfahren zur Herstellung eines harzartigen Kondensationsproduktes. Agens Maynard C.) [Allgemeine Elektricitäts-Ges.]. Пат. ФРГ 916120, 5.08.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 7, 1623 (нем.)]

Один или несколько многоатомных спиртов обрабатывают одной или несколькими α-ненасыщ. α,β-поликарбоновыми к-тами или их ангидридами и одним или несколькими простыми спиртоэфирами, содержащими одну спиртовую OH-группу. Так, 294 ч. малеинового ангидрида обрабатывают в токе N_2 193,6 ч. 95%-ного глицерина до образования продукта с кислотным числом 262, после чего добавляют 250 ч. тетрагидрофурфурилового спирта и 0,4 ч. *d*-камфорсульфоновой к-ты, нагревают 30 мин. при 200° и 1,5 часа при 200—250°. Полученная мягкая красновато-желтая смола с кислотным числом 35 растворима в ацетоне, этилацетате и смеси из 85% ацетона и 15% толуола, совместима с ацетилцеллюлозой, отверждается при 100—120° и пригодна для произ-ва слоистых и литых изделий, а также в качестве покрытий и клея. Я. К.

27216 П. Полимерные композиции, содержащие фенолальдегидоэпоксидные смолы и другие, реагирующие с ними полимеры. Д'Алельо (Polymeric compositions from phenolaldehyde-epoxy resins and resins reactive therewith. D'Alelio Gaetano F.) [Koppers Co., Inc.]. Пат. США 2683130, 6.07.54

Композиция для изготовления формованных изделий представляет собой продукт р-ции полимера (способного образовывать волокна и полученного при полимеризации олефинового мономера, содержащего активный водород) и эпоксиалкоксиароматич. смолы, которая по крайней мере частично имеет элементарное звено ф-лы (I), где R — H, алкил, алкенил, арил, аралкил, алкарил, циклоалкил или фурил; X и Y — H, Cl, OH или алкил; R′ — H, Cl, алкил, арил, аралкил, алкарил или циклоалкил; m — целое число $\geqslant 3$; Z — H или эпоксиалкильная группа ф-лы $-(C)_n-C-$ ... $C-O$, где n — целое число $\leqslant 8$. Свободные валентности атомов C (за исключением одной концевой связи) насыщены H или алкильными группами, содержащими $\leqslant 7$ атомов C, а общее число атомов C в эпоксиалкильной группе $\leqslant 10$. В полимерной молекуле имеется по крайней мере одна эпоксиалкильная группа. А. Ж.

27217 П. Способ получения катионоактивных мочевиноформальдегидных продуктов конденсации и их применение (Procédé pour la préparation de produits de condensation urée-formaldéhyde a cation actif, produits obtenus et leurs utilisations) [Ciba Soc. An.]. Франц. пат. 1065338, 24.05.54 [Chimie et industrie, 1954, **72**, № 4, 724 (франц.)]

Нагревают при т-ре, близкой к кипению, 1 моль мочевины с 1,5—2,5 молями CH_2O в присутствии 0,02—0,2 молей модификатора ф-лы: $H_2NC(=NH)NHR$, где R имеет ф-лу $-C(=X)NHR'$ или $-C=NC(NHR'')=$ $=NC(NHR'')=N$. В этих группах X — атом O или NH-группа, R′ — H или ароматич. остаток (напр., фенил), который может быть замещен, и R″ — H или группа $-C(=NH)NH_2$. Модификатор вводят в р-цию позже, когда мочевина и CH_2O прореагировали с образованием гидрофобного продукта р-ции. О. С.

27218 П. Способ получения термопластичных смол из белковых веществ и аминопластов. Б е р н и н г, М ю л л е р (Verfahren zur Herstellung von thermoplastischen Kunststoffen aus Eiweißstoffen und Aminoplasten bzw. deren Komponenten. B e r n i n g W i l h e l m, M ü l l e r W i l h e l m) [Otto Berning und Co.] Пат. ФРГ 896108, 9.11.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 20, 4504 (нем.)]

Волокнистые белковые в-ва животного происхождения (напр., отходы кожи) последовательно обрабатываются щелочами и к-тами и в набухшем, при необходимости измельченном состоянии взаимодействуют с альдегидом и мочевиной или продуктами их конденсации, после чего конечный продукт р-ции обезвоживается. Обработка белковых в-в альдегидом и мочевиной проводится в первой стадии в щел. среде под давлением, с постепенным повышением т-ры до 120° и заканчивается в кислой среде, или же в реакционной смеси поддерживается кислая среда в течение всего процесса. Для подкисления используются щавелевая, адипиновая или салициловая к-ты. К перерабатываемым белковым в-вам можно добавлять казеин, целлюлозу и крахмал. Получаемые продукты используются в качестве прозрачных водостойких материалов. А. Ж.

27219 П. Связующее (Sidosaine) [Stockholms Superfosfat Fabriks Aktiebolag]. Фин. пат. 26947, 10.04.54

Связующее состоит в основном из аминоформальдегидных смол, напр., из мочевино- или меламиноформальдегидной смолы или их смеси. В смолу прибавляется полимеризованный фурфуриловый спирт в таком кол-ве, что весовое соотношение между аминоальдегидной и фурановой смолами было в пределах от 1 : 0,3 до 1 : 0,05 (лучше ~1 : 0,15). М. Т.

27220 П. Способ получения смол для литья. К е л л е р (Verfahren zur Herstellung von Gießharzen. K e l l e r K a r l) [Cassella Farbwerke Mainkur A.-G.]. Пат. ФРГ 891449, 28.09.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 20, 4501 (нем.)]

Для получения литьевых смол органич. соединения, содержащие аминогруппы, напр. мочевина, или гетероциклич. аминосоединения, конденсируются с альдегидами, замещенными метилольными группами. Отверждение смол происходит во времени, при нагревании, или в присутствии кислого катализатора при нормальном или повышенном давлении. Напр., конденсируют при нагревании меламин и триметилолацетальдегид. Полученная смола отверждается при 80° в присутствии HCOOH и HCl, образуя прозрачные или молочнобелые изделия. Т. Ч.

27221 П. Способ получения светлых или бесцветных стабильных и светопрочных сульфамидных смол конденсацией ароматических сульфамидов с формальдегидом (Fremgansmåde til fremstilling af lyse eller farveløse stabile og lysaegte sulfamidharpikser ved kondensation of aromatiske sulfamider og formaldehyd) [Aktiebolaget Bofors]. Дат. пат. 78667, 27.12.54

Способ получения светлых и светопрочных сульфамидных смол конденсацией ароматич. сульфамидов с формальдегидом (I) отличается тем, что конденсацию ведут при т-ре кипения реакционной смеси, имеющей pH ~3—6 (преимущественно 4—5), с таким избытком I, чтобы в водн. фазе после конденсации оставалось бы $\geqslant 15$ вес.% I и полученный продукт конденсации нагревают до 130°. Конденсацию можно также вести в присутствии гексаметафосфатов, фенола или мочевины, или же обработать продукт р-ции спиртом при нагревании до 130°. После нагревания до 130° смолу можно дополнительно обработать I и снова нагреть до 130°. Можно также обработать полимерами I расплавленный продукт конденсации. Напр., 700 *кг* *о*-толуолсульфамида, 430 *кг* 35—36%-ного водн. р-ра I и 12 *кг* гексаметафосфата Na нагревают до 50°, устанавливают pH ~4—5, кипятят 3 часа, отделяют водн. слой, промывают продукт конденсации мягкой водой или разб. р-ром I, отгоняют воду, медленно нагревают до 130° и выдерживают при этой т-ре до т-ры каплепадения смолы 70—80°, затем добавляют 270 *кг* 35—36%-ного водн. р-ра I, кипятят 3 часа, отделяют водн. слой и вновь нагревают при 130° до достижения т-ры каплепадения смолы 80—90°. В случае применения смеси изомерных толуолсульфамидов, кол-во р-ра I увеличивают до 520 *кг* и не производят второго нагревания с р-ром I. Бесцветный продукт конденсации получают из чистых толуолсульфамида и I; в случае применения неочищ. продуктов, рекомендуется добавка гексаметафосфатов и кипячение со спиртами, извлекающими примеси. Полученные смолы можно модифицировать спиртами (этиловым или бутиловым). Конденсация в присутствии фенола или мочевины дает более твердые продукты. К. Г.

27222. П. Способ получения синтетических полиамидов. Х у б е р т, Л ю д е в и г (Verfahren zur Herstellung von synthetischen Polyamiden. H u b e r t E m i l, L u d e w i g H e r m a n n), Пат. ГДР 2322, 28.09.53

Описан способ получения высокомолекулярных полиамидов путем нагревания в эквимолекулярных соотношениях дикарбоновых к-т нафталинового ряда или их амидообразующих производных с α, ω-диаминами, у которых атомы N отделены не менее чем двумя атомами C и содержат у N хотя бы один свободный атом H. Могут применяться также диамины, у которых — CH_2—

группы в углеродной цепи заменены атомами O или S. Для поликонденсации можно использовать соли нафталиндикарбоновых к-т с соответствующими α, ω-диаминами. Поликонденсация осуществляется при 120—290° в присутствии или в отсутствие р-рителя или разбавителя, в атмосфере инертного газа. Полученные полиамиды могут применяться для получения волокон, пленок, пластин, клеев, пластмасс и др. Патентуется также способ получения смешанных полиамидов из солей нафталиндикарбоновых к-т и диаминов и других амидообразующих компонентов. Смешанные полиамиды прозрачны, эластичны, окрашены в желтый, зеленый или коричневый цвет. В качестве примеров описано получение полимера поликонденсацией соли нафталиндикарбоновой к-ты и гексаметилендиамина. Полученный полимер плавится выше 200°, обладает относительной вязкостью в 1%-ной H_2SO_4, равной 1,8. Сополиконденсацией в различных соотношениях гексаметилендиаммониевой соли нафталин-1,4-дикарбоновой к-ты и гексаметилендиаммониевой соли себациновой или адипиновой к-т получены различно окрашенные эластичные полиамиды с высокой т-рой плавления. В зависимости от соотношения компонентов изменяется внешний вид полиамидов от мутного до стекловидного или прозрачного. Т. Ш.

27223 П. Получение окрашенных полиамидов для формования. **Хагедорн, Шмиц-Хиллебрехт, Вильманс** (Verfahren zur Herstellung von verformbaren farbigen Polyamiden. Hagedorn Max, Schmitz-Hillebrecht Ernst, Wilmanns Gustav) [VEB Filmfabrik Agfa Wolfen]. Пат. ГДР 8312, 20.10.54

Окрашенные полиамиды для формования получают конденсацией двух (или более) образующих полиамиды мономеров, из которых по крайней мере один является красителем или способен образовывать краситель. Образование красителя может проводиться до или после формования. В качестве исходных продуктов применяют ω-аминокарбоновые к-ты с 5 и более атомами C между NH_2- и COOH-группами и их производные. В качестве красителей или компонентов красителя добавляют по крайней мере одно, образующее полиамид, в-во, напр. аминокарбоновые к-ты, имеющие ароматич. ядро, в которых атом N отделен от COOH-группы не более, чем 4 атомами C (напр., фенилаланин, нафтилаланин, антраниловая к-та, а также ароматич. полиаминокарбоновые к-ты: 2,5-диаминобензойная к-та, 1,2-диаминобензойная к-та, 1,2-фенилендиамин-4-карбоновая к-та и др.). Напр. 133 ч. ε-капролактама и 7 ч. 4,4′-диаминодифенил-3,3′-дикарбоновой к-ты нагревают 24 часа без доступа воздуха при 200°. Из полученного полиамида отливают пленку, погружают ее на 10 мин. в 15%-ный водн. р-р сульфаниловой к-ты, ополаскивают водой и обрабатывают на холоду подкисленным HCl р-ром $NaNO_2$. Лимонно-желтое окрашивание. Ю. В.

27224 П. Способ и аппарат для рекуперации мономерных фракций из полиамидов (Procédé et appareil pour la récupération de fractions monomères à partir de polyamides) [Perfogit Società p. Azioni]. Франц. пат. 1073887, 29.09.54 [Chimie et industrie, 1955, **73**, № 5, 968 (франц.)]

Мономер перегоняют в дистилляционной камере и конденсируют в приспособлении, имеющем т-ру выше т-ры плавления мономера. Я. К.

27225 П. Получение гидрофильных полиуретанов с основными свойствами. **Шлак** (Verfahren zur Herstellung von hydrophilen basischen Polyurethanen. Schlack Paul) [VEB Filmfabrik Agfa Wolfen]. Пат. ГДР 5381, 20.11.54

Гидрофильные полиуретаны с основными свойствами получают совместной полимеризацией первичных алифатич. гликолей, содержащих в цепи один или несколько основных третичных атомов N (напр., N-метилдиэтаноламин, N-метилдипентаноламин, N-этилдипентаноламин) и первичных гликолей, не содержащих основного атома N (напр., этандиол-1,3, пропандиол-1,3, бутандиол-1,4, оксалил-*бис*-5-аминопентанол) с диизоцианатами (напр., бутан-1,4-диизоцианат, гексан-1,6-диизоцианат, бензол-1,4-диизоцианат) или образующими их в-вами (напр., азидами), взятыми в эквивалентном соотношении к сумме гликолей. Р-ция ведется в присутствии р-рителей (напр., C_6H_5Cl, диэтилформамид, анизол). Кол-во компонента с основным N берется таким, чтобы конечный продукт еще сохранял растворимость в кипящей 4 н. CH_3COOH и HCOOH. Р-ция может проводиться в две фазы, сначала с одним из гликолей, взятым в избытке по отношению к диизоцианату, и затем с другим гликолем и остальным кол-вом диизоцианата. Можно также проводить форполимеризацию гликолей, взятых в избытке, и затем вводить в р-цию диизоцианаты. Образующиеся полиуретаны могут задубливаться и применяются для получения пленок, покрытий, волокон. Напр., 2 моля метилдиэтаноламина, 3 моля оксалил-*бис*-аминопентанола и 5 молей гексаметилендиизоцианата нагревают в трехкратном объеме анизола до 130°. Через 2 часа начинается выделение полиуретана. После охлаждения смесь разбавляют ацетоном и растирают. Полученный полиуретан плавится при 175—180°, легко образует нити из расплава и растворим при нагревании в 4 н. HCOOH. Ю. В.

27226 П. Полимеры, полученные из сложных полиэфиров, модифицированных диизоцианатами (Polymeric materials obtained from di-isocyanate-modified polyesters) [Farbenfabriken Bayer]. Англ. пат. 700609, 9.12.53 [Rubber Abstrs, 1954, **32**, № 3, 114 (англ.)]

Безводные сложные полиэфиры, содержащие свободные OH-группы, обрабатывают диизоцианатом (20—100%-ный избыток против кол-ва, эквивалентного свободным OH-группам), после чего добавляют диамин или аминоспирт в меньшем кол-ве, чем требуется для р-ции со свободными изоцианатными группами в модифицированном полиэфире. В случае применения диизоцианата и аминосоединения, которые реагируют между собой настолько медленно, что не образуют мути в р-ре кипящего хлористого метилена в течение 25 сек., получают жидкий конечный продукт, который можно вулканизовать путем нагревания после формования. Регулирование скорости р-ции достигают путем применения менее реакционноспособных ароматич. диизоцианатов — нафтилен- или толуилендиизоцианатов и ароматич. диаминов типа дианизидина или дихлорбензидина, которые менее реакционноспособны, чем алифатич. диамины. Я. К.

27227 П. Способ получения высокомолекулярных продуктов. **Байер, Бунге, Хаман** (Verfahren zur Herstellung von hochmolekularen Produkten. Bayer Otto, Bunge Wilhelm, Hamann Karl) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 895648, 5.11.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 22, 4962 (нем.)]

Моно- или полифункциональные изоцианаты с ненасыщ. углеродными связями подвергают обработке, в результате которой одновременно или последовательно происходит увеличение молекулы, с одной стороны, за счет взаимодействия двойных связей, с другой стороны, за счет взаимодействия изоцианатных групп. Способ допускает одновременное соучастие в р-циях соединений, содержащих или изоцианатные группы, или ненасыщ. углеродные связи. Так, к фенолформальдегидной смоле, полученной конденсацией в присутствии к-ты с последующим гидрированием, добавляют этилацетат и продукт конденсации диглицерида линолевой к-ты и толуилендиизоцианата. Продукты

образуют быстровысыхающие запекаемые эластичные пленки. Я. К.

27228 П. Получение эластичного материала (Verfahren zur Herstellung eines gummielastischen Stoffes). Швейц. пат. 299377, 16.08.54 [Chimia, 1954, **8**, № 10, 244 (франц.)]

Эластический пластичный материал получают р-цией между нафтилен-1,5-диизоцианатом и воскообразным полиэфиром адипиновой к-ты и этиленгликоля. Ю. В.

27229 П. Способ получения конденсационных смол (Verfahren zur Herstellung von harzartigen Kondensationsprodukten) [DEHYDAG Deutsche Hydrierwerke G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 912148, 24.05.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 2, 471 (нем.)]

Конденсационные смолы получаются при взаимодействии ди- или полиаминов с галоидцианами (напр., BrCN) при низкой или повышенной т-ре. Вместо галоидоцианов можно применять цианиды, в частности цианиды щел. металлов, действуя галоидами на смесь цианидов с аминами. Напр., при р-ции BrCN (в эф. р-ре) с 1,6-гексаметилендиамином в р-ре диоксана получают каучукоподобную массу, которая становится рогоподобной при высушивании и твердеет после нагревания при 200°. Продукты применяются для изготовления волокон, плит и герметиков. Л. П.

27230 П. Смолы из эфиров циануксусной кислоты. Бойд (Cyanoacetic acid ester resins. Boyd Thomas) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2710850, 14.06.55

Термореактивные смолы получаются нагреванием смеси 0,5—6 молей CH_2O или $CH_3COC_2H_5$ с 1 молем соединения, полученного нагреванием спирт. р-ра 1 моля эфира циануксусной к-ты $NCCH_2COOR$ (R — алкил, арил, аралкил или алкенил) с 1,25—2 молями гидразина. Я. К.

27231 П. Способ получения высокомолекулярных полиорганосилоксанов. Нолль, Зимонс (Herstellung von hohermolekularen Organosiloxanverbindungen. Noll Walter, Simons Peter) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 873142, 9.04.53 [Chem. Zbl., 1953, **124**, № 41, 6778 (нем.)]

Способ получения высокомолекулярных полиорганосилоксанов отличается тем, что низкомолекулярные алкил- или арилсилоксаны нагреваются под давлением их собственных паров при 300—450°, но ниже т-ры, при которой происходит разложение связи Si — C и отщепление органич. радикала. В указанных условиях происходит перегруппировка низкомолекулярных циклич. соединений с образованием высокомолекулярных продуктов. А. Ж.

27232 П. Кремнийорганические смолы, содержащие связанные с атомом кремния метильные и фенильные группы. Кларк (Silicone resins having phenyl and methyl groups attached to silicon. Clark Harold A.) [Dow Corning Corp.]. Пат. США 2706190, 12.04.55

Патентуется смола, имеющая ф-лу $R_nSiO_{(4-n)/2}$, где R — CH_3 или C_6H_5 и $n = 1,25—1,40$. В составе смолы находятся (в мол.%) следующие элементарные звенья: 15—37,5 $CH_3SiO_{1,5}$, 20—38 $(CH_3)_2SiO$ или $C_6H_5(CH_3)SiO, \leqslant 15$ $(CH_3)_2SiO$, 25—45 $C_6H_5SiO_{1,5}$ и 2—15 $(C_6H_5)_2SiO$. А. Ж.

27233 П. Отверждение полиорганосилоксановых смол, замещенных углеводородными радикалами. Матес (Curing of hydrocarbon-substituted polysiloxane resins. Mathes Kenneth N.) [Canadian General Electric Co., Ltd]. Канад. пат. 500486, 9.03.54

Способ отверждения кремнийорганич. смол отличается тем, что смола, содержащая в среднем 1,3—1,8 органич. радикалов (напр., CH_3 или C_6H_5), связанных с атомом Si, смешивается с 0,05—5 вес.% бензилтриметиламмонийбутоксида и нагревается до перехода смолы в неплавкое нерастворимое состояние. А. Ж.

27234 П. Кремнийорганические композиции и способ их получения. Мак-Грегор, Уоррик (Organo-silicon compositions and methods of making them. McGregor Rob R., Warrick Earl L.) [Corning Glass Works]. Канад. пат. 501847, 27.04.54

Способ стабилизации полиорганосилоксанов, содержащих 1—2 углеводородных радикала у атома Si, состоит во введении в полимер (напр. $[(CH_3)_2SiO]_n$) небольшого кол-ва моноэтаноламина. А. Ж.

27235 П. Удаление галоидоводородов из полиорганосилоксанов. Дойл (Removal of hydrogen halide from organo-substituted polysiloxanes. Doyle Charles D.) [Canadian General Electric Co., Ltd]. Канад. пат. 500485, 9.03.54

Для удаления галоидоводородов конденсированный полиорганосилоксан, имеющий в качестве заместителя углеводородные радикалы у атома кремния, смешивается с третичным алифатич. спиртом, содержащим 4—6 атомов C, и смесь нагревается с последующим удалением образовавшегося третичного алкилгалогенида. Метод предлагается для обработки продуктов гидролиза метилхлорсиланов или смеси диметилдихлорсилана и фенилтрихлорсилана. В последнем случае полимер, содержащий 1—1,7 органич. радикала (CH_3 и C_6H_5) на каждый атом Si, обрабатывается по описанной методике 1—10 вес.% третичного бутилового спирта. Подобная же обработка применяется для повышения стабильности полимеров. Напр., конденсированный продукт гидролиза смеси (в мол.%) 20—50 $(CH_3)_2SiCl_2$, 20—60 CH_3SiCl_3 и 10—40 $C_6H_5SiCl_3$ обрабатывается 2—7 вес.% третичного бутилового спирта и смесь нагревается до 180° в течение времени, достаточного для удаления образовавшегося *трет*-C_4H_9Cl. А. Ж.

27236 П. Способ получения полисульфамидов. Шлак (Verfahren zur Herstellung von Polysulfonamiden. Schlack Paul) [VEB Filmfabrik Agfa Wolfen]. Пат. ГДР 5378, 11.01.54

Патентуется способ получения полисульфонамидов путем поликонденсации эфиров метилендисульфокислоты (I) с первичными диаминами. Могут применяться также эфиры I и высокомолекулярных фенолов, напр. *n*-изододецилфенола. Напр., сначала проводят поликонденсацию диэтилового эфира щавелевой к-ты и тетраметиленгликоль-*бис*-γ-аминопропилового эфира при нагревании в автоклаве, а затем к полученному полиамиду добавляют дифениловый эфир I и проводят дополнительную поликонденсацию под давлением при т-ре 165—175°. П. Ч.

27237 П. Способ получения линейных полимерных вторичных тиоамидов. Кофман, Гилман (Verfahren zur Herstellung von linearen, polymeren, sekundären Thioamiden, Coffman Donald Drake, Gilman Lucius). Пат. ГДР 5013, 13.09.54

Линейные полимерные вторичные тиоамиды получаются р-цией H_2S с аминонитрилами, имеющими NH_2- и CN-группы, разделенные цепью, содержащей 5—6 атомов C. Р-ция проводится при 75—300° (или 100—200°) и давл. $\geqslant 17,5$ *кГ/см²* в течение 4—20 час. Напр., 28 ч. ω-аминокапринитрила $H_2N(CH_2)_9CN$ смешивают с избытком жидкого H_2S в 22 ч. сухого толуола при т-ре от —70 до —80°. После введения всего аминонитрила и выделения белого, солеобразного в-ва, смесь помещают при комнатной т-ре в стальной автоклав и нагревают 12 час. при 150°. По охлаждении выпадает желтый продукт, который отделяется от толуола фильтрацией. Продукт размягчается при 65°, плавится при 110° и имеет эквивалентный вес 1900, определяемый титрованием *м*-крезолсульфокислотой в р-ре кре-

зола в присутствии *м*-крезолпурпура. Последующее нагревание в атмосфере H_2S в течение 1,5 часа при 100—120° и 1 час до 180° не изменяет свойств продукта. Полимер растворяется в горячем C_6H_5OH, этиленхлоргидрине, частично растворим в горячем диэтиленгликоле и циклогексаноне и нерастворим в гликоле, бутаноле, диоксане, циклогексаноле и β-этоксиэтаноле. Полимер способен образовывать волокна. Ю. В.

27238 П. Полимерные четвертичные вольфраматы аммония. Форши, Керби (Polymeric quaternary ammonium polytungstates. Forshey William O., Jr, Kirby James E.), Пат. США 2680112, 1.06.54

Полимер, содержащий ≥ 0,015% вольфрама, представляет собой углеродную цепь, в которой имеются в качестве боковых заместителей группировки, содержащие четвертичные атомы N, связанные с анионами поливольфрамовых к-т. Валентности атома N, не связанные с основной углеродной цепью или с анионом к-ты, насыщены углеводородными радикалами, не содержащими алифатич. кратных связей. А. Ж.

27239 П. Способ формования изделий из листов ацетата целлюлозы с высоким содержанием ацетильных групп. Фордайс, Симонсен (Method for forming high acetyl content cellulose acetate sheets into shaped articles. Fordyce Charles R., Simonsen David R.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2694227, 16.11.54

Метод формования термопластичных листов из ацетата целлюлозы с содержанием 42,5—43,7% ацетильных групп и 15—30 ч. пластификатора на 100 ч. ацетата целлюлозы состоит в том, что лист нагревается без провисания на плоской поверхности до пластического состояния, после чего к листу прижимают сверху матрицу и под действием вакуума лист заполняет пустоты матрицы. Т. Ч.

27240 П. Изоляционный материал. Даксбёк, Хоузер (Isolierstoff. Daxböck Karl, Houser Karl) [Siemens-Schuckert-Werke A.-G.]. Пат. ФРГ 876111, 11.05.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 20, 4455 (нем.)]

Патентуется синтетич. пленка, эластичность которой может быть значительно повышена добавкой пластификатора, напр. пленка ацетобутирата целлюлозы, которая склеивается с креповой бумагой клеящим на холоду медленно отверждающимся связующим. С. Ш.

27241 П. Растворители, желатинирующие вещества и пластификаторы (Lösungs,Gelatinierungs-und Weichmachungsmittel) [Deutsche Hydrierwerke A.-G.]. Пат. ФРГ 897013, 16.11.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 17, 3811 (нем.)]

Патентуются р-рители и пластификаторы для поливиниловых соединений, эфиров целлюлозы и полиамидов, представляющие собой продукты этерификации карбоновых к-т или сульфокислот ароматич. оксисоединениями, замещенными двумя и более полностью гидрированными 5- или 6-членными циклич. углеводородными остатками, связанными между собой как в декагидронафталине. Для этой цели используются, напр., продукты этерификации лауриновой, алкоксиуксусной или гексагидротолуиловой к-т (или смесей жирных к-т — продуктов окисления парафинов, жирных к-т кокосового масла, бензойной и нафтеновых к-т или бутансульфокислоты), декагидронафтилфенолом, -хлорфенолом, -крезолом,-резорцином, -нафтолом и т. п. Я. К.

27242 П. Пластические композиции, содержащие дифениловые эфиры алифатических кислот. Хейвенс (Plastic compositions comprising biphenylyl esters of aliphatic acids. Havens C. B.) [Dow Chemical Co.]. Англ. пат. 700847, 9.12.53 [Rubber Abstrs, 1954, 32, № 3, 110 (англ.)]

В качестве пластификаторов для поливинилхлорида и его сополимеров патентуются дифениловые эфиры нормальных алифатич. к-т с 10—18 атомами C, в частности 2-дифениловые эфиры лауриновой, каприновой, пальмитиновой и олеиновой к-т; они сообщают виниловым полимерам также и светостойкость. Я. К.

27243 П. Полимеры винилхлорида, пластифицированные 4-(алкилсульфонил)-морфолинами. Даццн (Vinyl chloride polymers plasticized with 4-(alkylsulfonyl)-morpholines. Dazzi Joachim.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2687389, 24.08.54

Композиция содержит поливинилхлорид, пластифицированный 4-(алкилсульфонил)-морфолином, содержащим 8—25 атомов C в алкильном радикале. М. Л.

27244 П. Пластическая композиция, содержащая поливинилгалогенид и фосфорсодержащий пластификатор. Джонстон (Plastic composition comprising a vinyl halide polymer and a phosphorus containing compound as a plasticizer therefor. Johnston Franklin) [Union Carbide and Carbon Corp.]. Пат. США 2668800, 9.02.54

Поливинилгалогенид содержит пластификатор ф-лы $(RO)_2P(=O)C(Y)_2CH(Y)—L$, где R — алкил, арил, аралкил, циклоалкил, алкенил, алкоксиалкил, арилоксиалкил, тетрагидрофурфурил или β-галоидэтил. L имеет ф-лу — COOR′, —$CONH_2$,— CONHR, —$CONR_2$ или —CN, R′ означает те же радикалы, что R, но не арил; Y — H, арил, алкил, или имеет те же значения, что и L, или означает группу — $(CH_2)_nL$, где n — целое число от 1 до 5. По крайней мере один Y является одной из двух последних групп. М. Л.

27245 П. Способ получения полимерных продуктов присоединения. Ильцман (Verfahren zur Herstellung von Polyadditionsprodukten. Uelzmann Heinz) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 903863, 11.02.54 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 21, 4735 (нем.)]

Полимерные продукты присоединения получают преимущественно в присутствии основных катализаторов нагреванием диацилпроизводных диаминов или гликолей, которые одновременно содержат в молекуле не менее одной активированной двойной связи и не менее одной активированной метильной группы. Исходные материалы могут быть непосредственно превращены в полимерные продукты присоединения без выделения промежуточных компонентов. Напр., N-(2,4-дихлорфеноксиацетил)-N′-кротонилгексаметилендиамин нагревается при ~160° в присутствии метилата Na. Получаемые продукты применяются как пластификаторы. С. Ш.

27246 П. Прессматериалы с малым содержанием смолы. Нёйхаус (Harzarme Kunstharzpreßmasse. Neuhaus Anton) [Allgemeine Elektricitäts-Ges.]. Пат. ФРГ 906996, 18.03.54 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 31, 7066 (нем.)]

Для получения прессуемых материалов с малым содержанием смолы (20—25%) в композицию добавляется нефтяной пек (5%) при органич. наполнителе и 4% при неорганич. наполнителе. Напр., композиция состоит (в %) из 25 фенольальдегидной смолы, 70 древесной муки и 5 пека. Б. К.

27247 П. Способ получения масс для прессования и литья под давлением. Братринг (Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Preß- und Spritzgußmassen. Bratring Kurt). Пат. ФРГ 883639, 20.07.53, 898680, 3.12.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 24, 5412 (нем.)]

Нерастворимые в воде простые и сложные эфиры целлюлозы, хлоркаучук, полиакрилаты, поливинилхлорид, полистирол или аминопласты в тонкоизмельченном состоянии перемешиваются в горячем водн. р-ре или эмульсии малолетучего пластификатора и отсутствие легколетучего р-рителя до самопроизвольного охлаждения смеси. При необходимости, в смесь может быть введен парафин. По пат. 898680 описанный способ применяется для переработки отходов пленок ацетилцеллюлозы или целлулоида, или пластифицированных отходов полистирола, поливинилхлорида, полиметакрилатов или хлоркаучука. Нагревание может проводиться при т-ре кипения, в отсутствие диспергаторов. М. А.

27248 П. Получение пластических масс. Кристман, Бер (Verfahren zur Herstellung plastischer Massen. Christmann Fritz, Bähr Hans) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 911912, 20.05.54 [Chem. Zbl., 1954, **126**, № 2, 469 (нем.)]

Нагревают до высокой т-ры галоидопроизводные парафиновых углеводородов (имеющие 6 или более атомов C и способные растворять или вызывать набухание полигалоидоуглеводородов) или их смеси с циклич. углеводородами с таким же или меньшим кол-вом одного или нескольких продуктов полимеризации ненасыщ. алифатич. галогенированных углеводородов. Напр., фракция легкого масла из германской нефти, кипящая между 200—280°, хлорируется до содержания Cl 50% и нагревается в тонком слое 1 час при 130° с 25% поливинилхлорида с характеристич. вязкостью 77. В композицию могут добавляться душистые в-ва, смолы, наполнители, пластификаторы, антиоксиданты, катализаторы полимеризации, напр., S, галоидные соединения металлов, BF_3, полимеризующиеся соединения, напр., бутадиен, стирол, эфиры и нитрил акриловой к-ты, их смеси и р-рители. Ю. В.

27249 П. Термопластичная композиция с высокой ударной прочностью, содержащая поливинилацеталевую смолу и бутадиеновый эластомер. Фиск (High impact strength thermoplastic composition containing polyvinyl acetal resin and butadiene elastomer. Fisk Charles F.) [United States Rubber Co.]. Пат. США 2684352, 20.07.54

Твердая, жесткая, прочная, термопластичная смола, имеющая сопротивление удару $\geqslant 0{,}552$ *кГм* и модуль изгиба > 7000 *кГ/см²*, состоит из непластифицированной смеси 95—70 ч. поливинилацеталевой смолы, содержащей $\leqslant$ 25 мол.% остаточного поливинилацетата и поливинилового спирта и 5—30 ч. каучукоподобного сополимера, полученного не менее, чем из 25 вес.% бутадиена и другого ненасыщ. мономера, напр., акрилонитрила, низших алкилакрилатов, или алкилметакрилатов, стирола или 2-метил-5-винилпиридина. Ю. В.

27250 П. Процесс получения пластических веществ и формовочных композиций и получаемые при этом продукты. Фуллер, Уолтон (Process of preparing plastic substances and mold compositions and products thereof. Fuller James M., Walton Thomas H.) [Masonite Corp.]. Пат. США 2676108, 20.04.54

Процесс получения литейных сердечников состоит в том, что песок смешивается со связующим и водой, смесь прессуется в форме, имеющей конфигурацию требуемого готового изделия, и модель нагревается при т-ре и в течение времени, достаточных для сообщения связующему механич. прочности и нерастворимости в воде. Связующее состоит из: поликарбоновой к-ты (или ее ангидрида), содержащей C, H и O, и водорастворимого продукта р-ции, содержащего 60—80% пентозанов и гексозанов, полученного при гидролизе лигноцеллюлозного материала при повышенной т-ре и давлении в присутствии влаги. Приводятся кривые прочности на сжатие влажной композиции в зависимости от времени прогрева и содержания в ней малеинового ангидрида. С. Ш.

27251 П. Способ изготовления пластин из пластмассы. Бер (Verfahren zur Herstellung von Kunststoffplatten. Bähr Johann). Пат. ФРГ 897009, 16.11.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 17, 3818 (нем.)]

Доп. к пат. ФРГ 829059. Способ изготовления пластин отличается тем, что соотношение между винильными смолами и волокнистыми материалами или другими наполнителями в отдельных слоях различно, причем смесь, в особенности для нижнего слоя, изготавливается таким путем, что вначале пластик, волокнистый наполнитель и клеящее в-во смешиваются на вальцах или в мешателе, причем получаемая смесь содержит большее кол-во пластика. Полученный продукт, желательно после его измельчения, смешивается при нагревании или на холоду со следующими порциями наполнителей, прессуется при повышенной т-ре и накладывается на слой, богатый пластиком. С. Ш.

27252 П. Изготовление строительных деталей. Гриффит, Робин (Verfahren zur Herstellung von Bauteilen. Griffiths Leslie Herbert, Robin Peter Hutchinson) [Semtex Ltd.]. Пат. ФРГ 883345, 16.07.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 39, 8915—8916 (нем.)]

Фенолформальдегидную смолу, отверждающуюся при нагревании, растворяют в высыхающем или полувысыхающем масле, добавляют 5—6-кратное вес. кол-во измельченного волокнистого материала (сосновые опилки, пробка) и сиккатива (резинат, олеинат или нафтенат металла, перекись бензоила, щавелевую или борную к-ту) и формуют смесь при 200° под давлением. Применяют, напр., смесь из 80% волокнистого материала, 10% масла и около 5% смолы. При этом получают гибкие строительные детали, преимущественно плитки для полов. Н. А.

27253 П. Способ получения композиций для покрытий слоистых и прессованных изделий (Fremgangsmade til fremstilling af en harpiksagtig blanding egnet til fremstilling af overtraek, laminater og formede produkter) [American Cyanamid Co.]. Дат. пат. 77531, 10.05.54

Для получения композиции смешивают 75—95 вес. ч. продукта конденсации аминов с формальдегидом с 5—25 вес. ч. модифицированной алкидной смолы и к смеси добавляют 25—60 вес.% пигмента. В качестве аминоформальдегидных смол применяют продукты конденсации мочевины, мелама, гуанидина, дициандиамида, гуанилмочевины или гуанилмеламина с формальдегидом. Алкидные смолы модифицированы жирными маслами или жирными к-тами с ненасыщ. углеродной цепью или с насыщ. цепью, содержащей не более 14 атомов C, и имеют жирность 75—150, преимущественно 80—125. Под жирностью алкидной смолы понимается кол-во весовых частей масла или жирной к-ты, приходящееся на 1 моль многоосновных кислотных компонентов смолы. Напр., готовят в шаровой мельнице однородную смесь (в вес. ч.) 140 70%-ного р-ра алкидной смолы в изопропаноле, 300 TiO_2, 280 меламинформальдегидной смолы, 242 20%-ного этанола и 38 2 н. NaOH. Смесью покрывают бумагу, сушат при 90° и прессуют в течение 20 мин. при 140° под давл. 75 *кГ/см²*. Полученный слоистый материал устойчив к действию пара и выдерживает нагревание при 100° в течение месяца; поверхность материала не изменяется после 16 час. действия этанола, олеиновой к-ты, 5%-ного р-ра NaOH, 50%-ной CH_3COOH или 50%-ной молочной к-ты. Алкидная смола для указанной композиции была получена (в ч.) из 120 касторового масла, 145 фталевого ангидрида, 85 глицерина и 3 фумаровой к-ты.

Для модификации можно применять и другие масла (напр., льняное, кокосовое) или жирные к-ты (каприновую, каприловую, миристиновую, линолевую, олеиновую). Алкидные смолы имеют кислотное число 30—70. К. Г.

27254 П. **Композиции для слоистых листовых материалов** (Compositions for use in laminated sheet materials) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 715740, 22.09.54 [Paint, Oil and Colour J., 1954, 126, № 2930, 1371 (англ.)]

При добавлении 1—3 вес.% смазочного мазута из нафтеновой нефти к отходам асфальта, битума, пека, дегтя или воска и при смешивании с подобными же кол-вами сополимера изобутилена и стирола получают улучшенные связующие. Эти связующие с замедленной диффузией внутрь листа пригодны для изготовления слоистого материала путем приклейки бумаги или картона к пластикам, бумаге, металлич. фольге или ткани. Б. К.

27255 П. **Конвейерные ленты из слоев ткани, имеющих покрытие из поливинилхлорида** (Polyvinyl chloride-coated laminated fabric conveyer belting) [Barrow Hepburn and Gale, Ltd.]. Англ. пат. 721485, 5.01.55 [Rubber Abstrs, 1955, 33, № 4, 155 (англ.)]

Слоистый упрочненный материал из ткани, слои которого предварительно соединены пастой поливинилхлорида, пропускается через пасту, состоящую из полимера и пластификатора. Покрытая ткань затем пропускается через оправку, имеющую поперечное сечение несколько больших размеров, чем упрочняющая ткань, и снабженную ребрами или штифтами для центрирования ткани в оправке. При нагревании пластик желатинируется, материал становится монолитным и приобретает необходимые физ. свойства. Б. К.

27256. П. **Пленки для букв. Дуглас, Палмквист, Гров** (Lettering film. Douglas Donald J., Palmquist Philip V., Grove Jerome D.) [Minnesota Mining and Manufacturing Co.]. Пат. США 2647848, 2647849, 4.08.53

Сложная структура, применяемая в произ-ве букв, состоит из тонкой, эластичной пленки, образующей букву, временно находящейся на подложке — листе. Эта пленка состоит из декоративного атмосферостойкого материала толщиной ⩾0,025 *мм* на основе неокрашиваемого полимера (полиметакрилата, поливинилхлорида, термоотвержденных смесей из алкидных и аминоальдегидных смол) или (в соответствии с пат. 2647849) из окрашиваемого полимера (лаков на основе высыхающих масел, целлюлозы или алкидных смол воздушной сушки). На декоративный слой с одной стороны нанесен по всей поверхности нелипкий, в нормальных условиях водостойкий, активируемый при нагревании и действии р-рителя клеевой слой на основе смеси каучукоподобных полимеров, фенолформальдегидных смол и придающих липкость термопластичных смол. К другой поверхности декоративной пленки временно приклеена подложка, которая снимается с нее в сухом состоянии и изготовлена из отвержденной пластифицированной аминоальдегидной смолы, полиэтилена, полимеров на основе производных целлюлозы или полиметакрилата. Элементы структуры подобраны таким образом, чтобы адгезия декоративной пленки к соседней поверхности подложки при ~20° была больше, чем адгезия клеевого слоя к противоположной поверхности подложки. Отдельные элементы структуры собираются в пакет для хранения и обработки с целью получения нужной формы. Б. К.

27257 П. **Способ формования пористого тела из термопластичных масс. Штейнер** (Procédé de fabrication d'un corps moulé poreux à partir de matierès thermoplastiques, Steiner M.), Франц. пат. 1073633, 28.09.54 [Chimie et industrie, 1955, 73, № 5, 966 (франц.)]

Частички или зерна смолы обволакивают пленкой соответствующего пластификатора путем смешения на холоду, и массу нагревают в герметически закрытой форме при надлежащей т-ре, предпочтительно близкой к т-ре желатинизации массы. Я. К.

27258 П. **Способ получения катализаторов. Лаут** (Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren. Lauth Helmuth) [Farbenfabriken Bayer A.-G.] Пат. ФРГ 895647, 5.11.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 6, 1369 (нем.)]

Твердые органич. нерастворимые к-ты или основания, особенно на основе искусств. смол, применяемые в крупногранулированном виде в качестве катализаторов, получаются в виде гранул диам. ~0,05—0,5 *мм* при проведении конденсации в присутствии соответствующих готовых ионообменных смол. Процесс может проводиться непосредственно с получением частиц заданной формы или же с получением геля и последующим его измельчением до желаемой величины частиц. Напр., к р-ру солянокислых солей *м*-фенилендиамина и полиэтилендиамина прибавляются измельченные продукты конденсации *м*-фенилендиамина, полиэтилендиамина, анилина, CH_2O и HCl, и полученная смесь обрабатывается CH_2O. М. А.

27259 П. **Термореактивный цемент для оптических устройств, оптическая конструкция и метод ее изготовления. Лугерт** (Thermosetting optical cement, optical element, and method of making optical elements. Lugert John J.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2678586, 18.05.54

Способ изготовления оптических конструкций отличается тем, что соединение, по крайней мере, двух оптических элементов осуществляется с помощью цемента, содержащего диаллиловый эфир фенилфосфиновой к-ты, хлорированный дифенил и катализатор полимеризации. Собранная конструкция нагревается для полимеризации цемента сначала при ~70° в течение 1,5—3 час. и затем до 40 час. при 71—93°. А. Ж.

27260 П. **Заготовка для печатания ярлычков, приобретающих клейкость при нагревании. Кеннвей** (Heat-sealable label stock. Kenneway Harold J., Jr) [McLaurin-Jones Co.]. Пат. США 2633432, 31.03.53

Заготовка представляет собой лист, на оборотной стороне которого нанесены отдельные слои (в обычном состоянии твердые и нелипкие) термопластичной смолы и пластификатора. При нагревании смола и пластификатор размягчаются и смешиваются, образуя липкое покрытие, которое сохраняет клейкость на некоторое время после остывания, но потом вновь становится твердым и нелипким. Ж. К.

27261 П. **Процесс изготовления конденсаторов. Фостер** (Process for making capacitor. Foster L'evin W.) [United States of America as represented by the Secretary of the Navy]. Пат. США 2676124, 20.04.54

Для произ-ва сухих конденсаторов заготовка, состоящая из проводящих пластин и расположенного между ними способного пропитываться диэлектрика, нагревается, сушится, и основная часть содержащихся в конденсаторе газов вакуумируется. Конденсатор погружается в пропитывающую дегазированную жидкость, состоящую из 5%-ного р-ра поливинилкарбазола в трихлорэтилене, и сушится для испарения трихлорэтилена. С. Ш.

27262 П. **Конденсатор с поливиниловым диэлектриком. Шнидерман** (Kondensator mit Polyvinyl-Dielektrikum. Schniedermann Josef) [Siemens und Halske A.-G.]. Пат. ФРГ 894137, 22.10.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 31, 7027 (нем.)]

Конденсаторы с поливиниловым диэлектриком отличаются тем, что для обеспечения их влагонепроницае-

мости торцевые края диэлектрика обрабатываются р-рителем (напр., ацетоном, ксилолом, толуолом, бензолом, хлорированными углеводородами), р-рами винильных соединений, р-ром полистирола в стироле или простым поливиниловым эфиром. После испарения р-рителя или после полимеризации пластика торцевые края диэлектрика соединяются между собой и с корпусом конденсатора в единую монолитную массу. С. Ш.

См. также: 25320, 25850, 25852, 25866, 25874, 25875, 25884, 25891, 25892, 25897, 27264, 27268, 27269, 27809—27311, 27314,27849

ЛАКИ. КРАСКИ. ЭМАЛИ. ОЛИФЫ. СИККАТИВЫ

27263. Успехи мировой и югославской лакокрасочной промышленности. Смольчич-Зердик (Razvoj i napredak industrije lakova i boja u svijetu i kod nas. Smolčić-Žervik Zora), Kemija u industriji, 1954, 3, № 12, C-30—C-34 (хорв.)

Приведен обзор основных направлений развития мировой лакокрасочной пром-сти за последние 40 лет. Отмечены успехи ФНРЮ в области лаков и красок: построено 8 новых лакокрасочных з-дов; на з-де «Хромос» широко развернуты исследовательские работы по искусств. смолам и организовано произ-во фенольных смол для пластмасс и модифицированных фенольных смол для лаков, а также лаковых алкидных смол. Лакокрасочные проблемы разрабатываются также на з-дах «Дуга» в Белграде, «Колор» и «Гелиос» в Словении. Л. П.

27264. Синтетические смолы.— (Synthetic resins.—), Paint Manufact., 1955, 25, № 1, 30—31, 35 (англ.)

Обзор. Библ. 40 назв. М. В.

27265. Органические покрытия. Хебермель (Organische Verfahren der Oberflächenbehandlung. Hebermehl Reinhard), Techn. Mitt., 1955, 48, № 1, 16—22 (нем.)

Описаны пленкообразующие в-ва, высыхающие при хим. взаимодействии компонентов в период формования пленки: полиуретаны, образующиеся при взаимодействии полиизоцианатов с полигидроксилсодержащими соединениями и отличающиеся высокой водостойкостью, стойкостью к жирам, ароматич. и алифатич. жирным к-там, керосину и целому ряду других химикатов (отмечается физиологич. действие полиизоцианатов на кожу и бронхи); эпоксидные смолы (продукты конденсации эпихлоргидрина и диоксидифенилпропана), применяющиеся в покрытиях, часто в комбинациях с фенольными и мочевинными смолами, в виде эфиров с жирными к-тами, или в смеси с диаминами (покрытия отличаются хорошими механич. свойствами и стойкостью к к-там); силиконовые (кремнийорганические) смолы применяются в лаках горячей сушки (при 200—300°) для термостойких покрытий. Добавлением катализаторов Pb-, Zn- или Co-нафтенатов можно понизить т-ру сушки до 160—180°, силиконовые покрытия выдерживают длительное воздействие т-ры 180—200° без изменения; хлоркаучуковые лаки применяются в комбинации с неомыляемыми пластификаторами и смолами, в качестве антикоррозийных, щелоче-, кислото- и водостойких покрытий. Комбинации хлоркаучука с высыхающими маслами и алкидными смолами применяются в качестве газонепроницаемых покрытий. Н. А.

27266. Алкидные лаки без запаха. Янг (The development story of an odourless alkyd product. Young T. J.), Canad. Chem. Process., 1955, 39, № 1, 88—90 (англ.)

Разработаны матовые, полублестящие и блестящие краски для внутренних покрытий на основе новых алкидных продуктов с нефтяным р-рителем без запаха. Составы не указаны. Б. Б.

27267. Электроизоляционные покрытия из синтетических смол. Мацусима (絶縁ワニス 松島馨), プラスチックス, Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1955, 6, № 1, 17—23 (япон.)

Рассматриваются электроизоляционные покрытия, приготовленные из фенолформальдегидных, алкидных, аминных, эпоксидных и кремнийорганич. смол. Приведены таблицы, характеризующие физ. и другие свойства изоляционных покрытий, изготовл. из этих смол. В. И.

27268. Циклогексанон-формальдегидные лаковые смолы. Благонравова А. А., Левкович Г. А., Смилга Х. В., Хим. пром-сть, 1953, № 5, 23—24

Процесс поликонденсации циклогексанона с формальдегидом проводится в щел. среде. При избытке формальдегида образуются водорастворимые, а при избытке циклогексанона — водонерастворимые смолы. Приводятся результаты эксперим. исследования 2-го варианта, ведущего к получению наиболее приемлемых для лаков водонерастворимых смол. Конденсация циклогексанона (с содержанием 98,5% кетона) и 15%-ного водн. р-ра формальдегида велась в водн. среде при 90°—95°, с катализатором NaOH. Изучено влияние на ход процесса и характер образующихся продуктов кол-ва катализатора, продолжительности процесса и соотношения реагирующих компонентов. Синтезированные смолы характеризовались по т-ре плавления, гидроксильному числу, водостойкости и растворимости в смеси спирта с бутилацетатом. Водостойкость продуктов конденсации с увеличением кол-ва щелочи резко повышается. Полученные при миним. кол-ве щелочи (2,5%) смолы дают легко растрескивающиеся со временем пленки. Смолы извлекаются из продукта конденсации экстракцией его смесью ксилола с бутиловым спиртом, промывкой и отгонкой р-рителей. Циклогексанонформальдегидные смолы — прозрачные золотистые продукты с т. пл. 90—100°, растворимые в дихлорэтане, кетонах, скипидаре, сложных эфирах и т. п., хорошо совместимые с эфирами целлюлозы, полиэфирными, мочевино-формальдегидными смолами. Введение этих смол в лаки ускоряет высыхание и придает покрытиям высокую твердость, блеск, способность к полировке. И. Ф.

27269. Фенольные смолы. Каппелмейер (Some details of oilreactive phenolic resins. Kappelmeier C. P. A.), Paint. Oil and Colour J., 1955, 127, № 2937, 260—262 (англ.)

Краткий обзор различных типов фенолформальдегидных смол. Б. Б.

27270. Промышленное применение покрытий на основе фенольных смол. Уэлс (Industrial maintenance coatings based on phenolic resins. Wells George A.), Amer. Paint. J., 1955, 39, № 39, 70, 72, 74—75, 78, 80, 82, 84, 86 (англ.)

Приведены краткие сведения о фенольных смолах разных типов и свойствах покрытий из них. М. В.

27271. Эпоксидные смолы. Хоппер (Epoxy resins. Hopper T. R.), Paint and Varnish Prod., 1954, 44, № 11, 52—53, 118 (англ.)

Общие сведения об эпоксидных смолах, применении их в комбинации с мочевинными или фенольными смолами в виде эфиров жирных к-т и с добавкой полиаминов в качестве отвердителей. Т. Ф.

27272. Высокоглянцевые и полирующиеся нитролаки. Мютлейн (Hochglänzende und polierbare Nitrolacke. Müthlein Erich), Farbe und Lack, 1955, 61, № 2, 67—68 (нем.)

Указаны недостатки обычных методов повышения глянца и способности нитролаков полироваться путем

добавок смол и пластификаторов. Рекомендуется более радикальный способ улучшения этих свойств путем блокирования ОН-групп нитроцеллюлозы. Блокировку производят добавкой в-в (растворимых в органич. р-рителях и в воде), молекулы которых содержат, наряду с гидрофобными цепочками главной валентности, некоторое кол-во гидрофильных групп. Эти добавки в лаке ориентируются таким образом, что гидрофильные группы направлены к ненитрованным ОН-группам нитроцеллюлозы. Тем самым эти группы, обычно снижающие глянец, блокируются, и пленки приобретают повышенные свойства по глянцу и полируемости. В качестве добавок (до 40% от нитроцеллюлозы) рекомендуются главным образом поливиниловые эфиры высших спиртов или капролактамы. Рассматриваются также комбинации указанных в-в со смолами и пластификаторами. Н. А.

27273. **Синтетические пропиточные лаки и лак для эмалированной проволоки. Мадьяр** (Szintetikus itató- és zománchuzallakkok. Magyar Laura H.), Elektrotechnika, 1955, **48**, № 3, 99—100 (венг.)

27274. **Влияние соли, пигментов и консервирующих средств на стойкость казеиновых клеев и кроющих красок. Лисс** (Vliv soli, pigmentů a konservovadel na stálost pojidel a kaseinových krycích barev. Liss Zdeněk), Kožařství, 1955, 5, № 4, 65—66 (чеш.)

Установлено, что тенденция к коагуляции казеиновых клеев и красок повышается с их разбавлением, а в казеиновых красках—с увеличением содержания растворимых солей, являющихся примесями к пигментам. Для обеспечения достаточной стабильности казеиновых клеев с конц-ией в 20% необходимо добавлять 2% (к весу р-ра) антикоагулянта [*n*-хлорметакрезола (**I**)], при их конц-ии в 10—3,5% **I**. Для казеиновых красок дозировка **I** должна быть 2,5% для цветов красного, черного, синего, 1,5% для цветов желтого и оранжевого — хромовых и 1% для цветов белого, коричневого. Содержание водорастворимых в-в в пигментах, применяемых для казеиновых кроющих красок, не должно превышать 0,5%. Л. П.

27275. **Современные краски. Обзор патентов.**— (Modern colour. A review of recent discoveries and improvements in colours for coatings.—), Paint Technol., 1955, **19**, № 212, 173—176 (англ.)

27276. **Классификация пигментов по Оствальду в соответствии с трехкомпонентной теорией Юнга-Гельмгольца. Хёнль** (Die Ostwaldsche Systematik der Pigmentfarben in ihrem Verhältnis zur Young-Helmholtzschen Dreikomponenten-Theorie (Schluß). Hönl Helmut), Naturwissenschaften, 1954, **41**, № 22, 520—524 (нем.)

Начало см. РЖХим, 1956, 11266.

27277. **Вопросы производства типографских красок. Пермут** (Color forum. Permut Aaron), Amer. Ink Maker, 1954, **32**, № 12, 39, 69 (англ.)

Кратко обсуждаются вопросы влияния производственных условий на качество получаемых пигментов. Б. Ш.

27278. **Титановые пигменты. Робсон** (Titanium pigments. Robson L. W.), Paint Manufact, 1955, **25**, № 1, 25, 36 (англ.)

Краткий обзор вопросов применения пигментной TiO_2. Б. Ш.

27279. **Титанат свинца. Ваххольц** (Titanate de plomb. Wachholtz F.-H.-W.), Chim. peintures, 1953, **16**, № 4, 146—148 (франц.)

Обзор способов получения титаната свинца, его хим. и физ. свойства и характеристика его в качестве пигмента для красок и эмалей. Библ. 20 назв. Б. А.

27280. **О производстве некоторых минеральных пигментов. Вальтер** (Über die Herstellung einiger anorganischer Pigmente. Walter R.), Dtsch. Farben-Z., 1955, **9**, № 4, 131—134 (нем.)

Краткая историческая справка о развитии произ-ва искусств. красителей и минер. пигментов: милори синей (железная лазурь), желтого и зеленого кронов, цинкового крона (цинковая желтая). Произ-во милори разных сортов, применение железистосинеродистого натрия вместо К-соли; получение небронзирующей милори путем произ-ва масляной краски непосредственно из водн. пасты (при этом нужно избегать высокой т-ры и сильно кислой среды). Описаны красочные свойства и условия получения Pb-кронов различных оттенков. При получении Zn-крона большое влияние на качество пигмента оказывает процесс диспергирования ZnO в воде, который следует проводить в шаровой мельнице. Приведены рекомендуемые рецептуры получения пигментов и методы анализа. Б. Ш.

27281. **Глауконит — зеленый пигмент, заменитель окиси хрома. Ландра Э. К., Пардане О. Ю., Поликарпов Н. К., Ритсо А. Э.,** Хим. пром-сть, 1953, № 3, 19—21

В качестве заменителя дорогой окиси хрома и нестойких зеленых пигментов — цинковой и свинцовой зелени — предлагается глауконит, который получают из глауконитовых песков, распространенных по северному побережью Эст. ССР. Технологич. процесс получения глауконитового пигмента состоит в грубом измельчении минерала и последующем обогащении на магнитном сепараторе индукционно-роликового типа. Затем обогащенный минерал подвергается тонкому помолу в конической шаровой мельнице с воздушным сепаратором. Полученный пигмент можно применять в клеевых и известковых красках и частично в масляных матовых зелено-голубоватых красках. Пигмент устойчив к свету и может употребляться при окраске фасадов и внутренней отделке помещений. Н. П.

27282. **Модификации пигментов. Пратт** (Pigment modifications. Pratt Lyde S.), Amer. Ink Maker, 1954, **32**, № 12, 30—32, 67, 69 (англ.)

Описано применение спец. пигментов для набивки ткани и крашения, новых типов типографских красок, пигментов для окраски пластмасс, флуоресцирующих составов, модифицированных фталоцианиновых пигментов, азо-металлсодержащих пигментов. Б. Ш.

27283. **Достижение в области защитных красок. Аббен** (Progess in protective paints. Ubben R. T.), Safety Mainten. and Prod., 1955, **109**, № 1, 16, 17—19, 20 (англ.)

27284. **Защита цинксодержащими красками. Гребинар** (Zinc-rich compounds give cathodic protection. Grebinar H. L.), Steel, 1954, **134**, № 13, 113—114 (англ.)

Описание краски на основе виниловой смолы, в качестве связующего, и порошкообразного Zn в кол-ве 96% от веса сухой краски. Такая краска может быть нанесена кистью, распылением или окунанием. Краска выдержала ряд коррозионных испытаний. Zn должен быть чистым и полностью свободным от следов Pb. Нанесенное покрытие применяется для защиты от действия разб. к-т, их паров, р-ров, неорганич. солей, морской и пресной воды, морской и влажной атмосферы. Цвет покрытия тусклый, матово-серый. Оно выдерживает т-ру до 177° и имеет хорошую адгезию, улучшающуюся со временем. В. П.

27285. **Пленкообразователи на основе полувысыхающих масел. Иванова А. А.,** Ж. прикл. химии, 1955, **28**, № 7, 718—728

Превращение хлопкового масла из полувысыхающего в высыхающее путем гидроксилирования и последующей дегидратации основано на теоретич. предположении об образовании гидроксильных групп в радикалах олеиновой и пальмитиновой к-т при окисле-

нии триглицеридов и отщеплении элементов воды при их дегидратации с образованием непредельных связей. Рекомендовано проводить гидроксилирование хлопкового масла кислородом воздуха при 120°, в присутствии окислов Pb, Mn и Ca, с последующим отщеплением гидроксильных групп при 275—280° в присутствии окислов Al_2O_3 и ZnO. Изучалось окисление хлопкового масла без катализаторов при 100—110°, 140—150°, 150—160° в течение 5 час., а также в присутствии катализаторов. Катализаторами оксидации служили уксуснокислые и сернокислые соли различных металлов, а также их окислы. Было найдено, что оптимальными условиями для хлопкового масла является оксидация в присутствии 7,5% пентаэритрита вместе со свинцовомарганцевым резинатом (5%) и эфиром гарпиуса (2,5%) с последующей дегидратацией в присутствии $NaHSO_4$ в течение 4—5 час. до вязкости 4—5 мин. по воронке Ниилка. Пленка олифы на основе препарированного хлопкового масла близка по основным показателям к пленке льняного масла. Краски, изготовленные на этой олифе, не уступают по атмосферостойкости краскам на льняной олифе. Проверка метода гидроксилирования и дегидратации в применении к подсолнечному маслу также дала положительные результаты. Олифы, изготовленные на препарированном подсолнечном масле, обнаружили высокую скорость высыхания, твердость и низкую водопоглощаемость пленок. М. В.

27286. Повышение иодных чисел полувысыхающих и высыхающих масел путем их переэтерификации. Ригамонти, Карилло (Aumento del numero di iodio di oli semisiccativie siccativi mediante interesterificazione. Rigamonti Rolando, Carillo Lidia), Olearia, 1955, **9**, № 1—2, 5—12 (итал.; резюме франц., англ., нем.)

Для повышения иодного числа (ИЧ) и, следовательно, высыхающей способности масла виноградных косточек и льняного масла применялся метод переэтерификации при низких т-рах с одновременной кристаллизацией насыщ. триглицеридов. Показано, что в качестве катализатора можно применять не только метилат натрия, но и спирт. или водн. р-р NaOH. Спустя примерно 10 час., р-ция переэтерификации замедляется вследствие равновесного распределения жирных к-т в молекулах триглицеридов. Наилучшие результаты получены после трехдневного хранения масла при прогрессивно снижающейся т-ре и при ежедневном добавлении небольшого кол-ва катализатора. Этим путем достигнуто повышение ИЧ масла виноградных косточек от 138 до 150 и ИЧ льняного масла от 168 до 184, а продолжительность высыхания снизилась на 15—18%. Г. Ф.

27287. Современные методы облагораживания высыхающих масел. Микуш (Moderne Verfahren zur Veredlung trocknender Öle. Mikusch J. D. von), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1953, **79**, № 24, 617—619 (нем.)

Описывается фракционирование жирных к-т методом комплексообразования с мочевиной. Выделенные ненасыщ. к-ты этерифицируют глицерином. Полученный продукт высыхает быстрее, чем льняное масло, и отличается большей водостойкостью. Возможен еще путь так называемой «направленной переэтерификации». Этот процесс проходит с участием натрийметилата в качестве катализатора при нормальной и низких т-рах, при которых триглицериды жирных к-т выпадают из смеси в осадок, что является причиной сдвига равновесия в сторону образования тристеарина и других высокоплавких триглицеридов. Процесс идет до полного удаления твердых жирных к-т. Ускорение высыхания достигается также удалением из высыхающих масел естественных антиоксидантов методом хроматографии или путем варки масел с уксусным ангидридом. Приводится пример изомеризации льняного масла и его характеристика. Кол-во жирных к-т с сопряженными связями достигает 60% от общего кол-ва жирных к-т. При высыхании изомеризованного масла максимум увеличения веса достигается раньше и лежит ниже, чем у обычного масла. После достижения максимума кривая не идет вниз, а принимает характер горизонтальной. И. Э.

27288. Дискуссия о механизме действия катализаторов высыхания. Лундберг, Гринауолд, Скофилд, Фитцджералд (Panel discussion on mechanism of drier action. Lundberg W. O., Greenawald F. M., Scofield Francis, Fitzgerald E. B.), Industr. and Engng Chem., 1954, **46**, № 3, 570—572 (англ.)

Краткое содержание дискуссии по механизму действия сиккативов (РЖХим, 1956, 14490). В результате дискуссии сделан вывод, что для объяснения механизма действия катализаторов нужна гипотеза, учитывающая всю совокупность протекающих процессов, а также различное каталитич. действие отдельных металлов. М. В.

27289. Пластификаторы для эфироцеллюлозных лаков. Гейленкирхен (Weichmacher und Weichharze für Celluloseesterlacke, Geilenkirchen W.), Dtsch. Farben-Z., 1953, **7**, № 10, 383—386 (нем.)

Водо- и атмосферостойкость нитролаков значительно улучшаются введением алкидных смол на высыхающих маслах, но при этом ухудшается розлив. Наилучшие результаты были получены при применении смесей алкидных смол на высыхающих и невысыхающих, и полувысыхающих маслах, в соотношении 2 : 1, 3 : 1 и 4 : 1, в зависимости от природы модифицирующего масла. Интрамолекулярная пластификация эфиров целлюлозы может быть достигнута путем варьирования этерифицирующих к-т. Приведены данные по прочности на разрыв и по удлинению для пленок различных эфиров целлюлозы: ацетата, пропионата, бутирата, валерата, капроната, пеларгоната, лаурата, стеарата и нафтената и их смесей. Наибольшее распространение получили ацетат и ацетобутират целлюлозы, превосходящие нитроцеллюлозу по светопрочности, глянцу, термостойкости и стойкости к жирам, маслам и жирным углеводородам и отличающиеся от нее меньшей горючестью. Их применение для лаков ограничено высокой вязкостью и плохой совместимостью с пластификаторами, мягкими смолами и р-рителями. В качестве мягких пластифицирующих добавок рекомендуются: гликольфталаты и кислые эфиры капролактама, этерифицированные низкомолекулярным одноатомным спиртом. При введении их в кол-ве 200—300% (в пересчете на ацетат) удается повысить светостойкость и снизить водопоглощаемость пленок. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 38966. К. Б.

27290. Нанесение красок на основе виниловых смол методом распыления с подогревом. Райт (Hot-spray application of vinylbase paints. Wright B. C.), Oil and Gas J., 1954, **53**, № 32, 145—146 (англ.)

Нагрев краски вызывает при ее распылении мгновенное испарение большей части р-рителя, что снижает т-ру краски, достигающей поверхности, до значения, близкого к т-ре окружающей среды. Основными преимуществами окраски с подогревом, по сравнению с обычной окраской распылением, являются: повышенная толщина наносимого слоя (~75—100 μ) и сокращение, в связи с этим, кол-ва слоев с 5 до 2—3; снижение туманообразования; уменьшение затрат труда на 20—30%; устранение надобности добавочно разводить краску р-рителем; более легкое нанесение; увеличение площади окрашиваемой 1 *л* краски до 2,2 *м*², за счет уменьшения потерь на распыл; повышение качества

пленки (большая плотность и лучший розлив), уменьшение осаждения пигмента при окраске и наращивание достаточно толстой пленки на кромках окрашиваемого изделия. М.Г.

27291. **Горячее напыление пластических масс.** Полякова К. К., Августов Ю. А., Сб. статей Всес. н.-и. и констр. ин-та хим. машиностр, М., 1954, № 17, 69—78

Горячее напыление пластич. масс исключает применение р-рителей, сушку и длительный нагрев покрытия, позволяет получать покрытия из трудорастворимых смол на различных материалах — металле, бетоне, керамике и огнеупорном стекле и т. д. Этот способ можно применять для нанесения полиэтилена (I), полистирола, полиметилметакрилата, бутвара, янтаря, битума. Степень измельчения порошка 60—100 меш, что соответствует размерам отверстий в свету 0,14—0,25 *мм* и номерам сит 014—025. Измельчение вязких смол проводят с охлаждением водой или хладоагентом. Во избежание комкования к порошкам добавляют маршалит, кварцевый песок, полистирол и др. Работа проведена с I и битумом, которые напылялись с помощью установки УПН-1 ВНИИ Автогена. Перед нанесением поверхность подвергалась пескоструйной очистке и подогревалась до 100—150°. Т-ра пламени при подогреве 300°, при напылении I 600—700°, при напылении битума — 500°. Контроль т-ры осуществлялся термопарой. По окончании напыления производилось оплавление покрытия. Можно нанести слой любой толщины от 0,1 *мм* и более. Для работы в агрессивных средах миним. толщина покрытия 0,8—1,0 *мм*. Пленки напыленного I толщиной 0,2—0,3 *мм* и 0,3—1 *мм* имели прочность на удар 50 *кг. см*, твердость по маятниковому прибору 0,4—0,45 и не отслаивались от поверхности. Гибкость по шкале НИЛК у первых была равна 1 *мм*, у вторых — 5 *мм*. Эластичность на прессе Эриксена у первых — 15 *мм*, у вторых — 1 *мм*. При прохождении через пламя порошок I может подвергаться окислению и менять прочностные свойства, напр., обнаружено незначительное снижение прочности на разрыв и сильное снижение удлинения. Удлинение напыленного I снижается при охлаждении до 0°, а при дальнейшем охлаждении до —30° остается постоянным, равным 6,5—3,3%. Перечислены требования к аппаратуре и частям трубопроводов, подвергаемых напылению. Покрытия из I могут применяться для защиты подвесок травильных ванн и вентиляторов, работающих в агрессивных условиях. Покрытие бутваром рекомендуется для бензохранилищ. Нанесение битума горячим напылением устраняет неравномерное застывание, пористость, вследствие включений воздуха, хрупкость от длительного нагрева и другие недостатки, свойственные методу обычного нанесения, расплавленного битума. Для повышения теплостойкости на 30—40% битум смешивают с минер. наполнениями. Пористости покрытий полистирола можно избежать, смешивая его с I. М. Г.

27292. **Нанесение красок распылением без потерь. Электростатический способ окраски с распылителем и без него.** Готберг (Farbspritzen ohne Lackverluste. Elektrostatisches Verfahren mit und ohne Pistole. Gottberg Horst v.), Umschau, 1954, 54, № 5, 135—136 (нем.)

Кратко описан электростатич. способ окраски распылением. По первому способу краска подается из воздушного распылителя в поле постоянного тока напряжением 40 000 — 140 000 *в* и силой тока в несколько *ма*; поле создается между деталями, продвигающимися на заземленном конвеере со скоростью 1—4 *м/мин*, и медной решеткой, заряженной отрицательно и состоящей из натянутых на раму проволок или острий. Питание током — от сети через повышающий трансформатор и выпрямитель. Второй вариант позволяет работать без применения сжатого воздуха. Краска, приобретая электрич. заряд под влиянием электростатич. поля, распыляется из спец. головок, снабженных вращающимися чашами, находящимися под напряжением 90 000 *в*. Подача краски к центру чаши производится спец. насосами в точно дозированном кол-ве. Распыленные частицы краски срываются с острых кромок чаш и направляются по силовым линиям электрич. поля к продвигающимся мимо изделиям, осаждаясь на их поверхности не только спереди, но и на удаленных участках, куда распространяются силовые линии (напр., можно окрашивать поверхность труб). При таком способе отпадает надобность в установке для сжатого воздуха, медной решетке, установке для отсоса воздуха, загрязненного красочным туманом. Необходимо лишь обеспечить удаление испаряющегося р-рителя. При этом уменьшаются кол-ва отсасываемого воздуха, расходы на подогрев воздуха в зимний период и на всю очистку. Распылительные устройства снабжены индивидуальными маленькими насосами, управляемыми из одного общего двигателя с бесступенчатой регулировкой. Каждое устройство может быть включено или выключено, что позволяет производить окраску разнообразных деталей; часовой расход тока 1—2 *квт*. В сеть включен однофазный трансформатор переменного тока на 220 *в*. Потребная сила тока на стороне высокого напряжения 2—5 *ма*. При открывании защитной двери ток автоматически включается. Поверхность углублений, куда краска плохо проникает, подкрашивают вручную или автоматически, до или после распыления. Экономия красок, вследствие уменьшения потерь на туманообразование, позволяет быстро окупить затраты на установку. Краска наносится этим способом лучше и более равномерно, чем при обычном распылении, независимо от навыка обслуживающего персонала. Электростатич. поле используется также для стягивания на сетку высокого напряжения капель избыточной краски после окраски окунанием. М. Г.

27293. **Аэрозольное распыление и его применение для нанесения красок и нитролаков.** Бедюно (Le conditionnement aerosol. Ses applications á l'industrie des peintures et des vernis nitrocellulosiques. Beduneau H.), Rev. prod. chim., 1954, 57, № 1198, 45—51 (франц.)

Описаны история развития аэрозольного распыления и области его применения, принцип распыления с помощью сжиженных и находящихся под давлением распыливающих в-в, представляющих собой негорючие, почти безвредные хлорфторпроизводные углеводородов; организация произ-ва аэрозолей. Краткое описание конструкции одного из аэрозольных баллончиков, снабженных устройством для самозакрывания. Рассмотрены специфические особенности применения аэрозольного распыления для окраски. Рекомендуемый состав нитролака для аэрозольного распыления (в вес. %): нитроцеллюлоза — 5,2, алкидная смола — 5,2, дибутилфталат — 1,8, метилизобутилкетон — 30,2, бутилцеллозольв — 3,9, изопропиловый спирт — 1,9, этиловый спирт — 1,8, фреон-12 (дихлордифторметан) — распыливающее в-во — 50. Содержание нелетучих в лаке — 12,2%. Вязкость аэрозоля ~18 сек. по воронке Ф № 4. Применение в качестве распыливающего в-ва продуктов с более низкой упругостью пара, чем у I, требует для получения качественного распыла введения повышенного кол-ва их, что соответственно снижает содержание нелетучих в аэрозоле. Разбрызгивающие в-ва с упругостью пара более высокой, чем у I, хуже совместимы с лаком. Приведены составы нитроэмалей для аэрозольного распыления. Пигменты вводят в виде дисперсии, добавляя к краске равное по весу кол-во I. Содержание нелетучих в красках — 17%.

баллончик для краски должен выдерживать давл. 9,5—4 *кГ/см²*; эластичные соединения клапана должны быть изготовлены из полиэтилена или найлона, емк. ≤0,5 *л*. Введение аэрозольной смеси в баллончик производят под давлением или при низкой т-ре (для I при −35°). Заполненные баллончики испытывают при т-ре +55° на отсутствие течи, деформаций и других дефектов. Оптимальное расстояние от окрашиваемой поверхности, на котором следует держать баллончик во время распыления, 25—30 *см*. Диаметр распыляемых частиц краски ∼100—200 μ, в то время как при распылении сжатым воздухом он не превосходит 100 μ. Хотя при аэрозольном распылении покрытие получается менее гладким и равномерным, чем при распылении сжатым воздухом, этот способ удобен для восстановления внешнего вида различных покрытий, в пром-сти он может иметь значение подсобного, при осуществлении местной подкраски. М. Г.

27294. **Нанесение покрытий из термопластиков по способу пламенного распыления. Антошин Е. В.,** Хим. пром-сть, 1953, № 8, 51—53

Разработана аппаратура и способ нанесения на различные поверхности покрытий из термопластов горячим распылением. Установлено, что термопласт для распыления должен применяться в порошкообразном состоянии с размером частиц 0,14—0,24 *мм* и т. размягч. до 450°. Установка для распыления состоит, в основном, из питательного бака для загрузки материала, щитка с пусковыми и контрольными приборами и ручного пистолета-распылителя, в корпусе которого расположен газовый инжектор, подающий воздушно-ацетиленовую смесь в головку пистолета. Вес установки около 40 *кг*. При сгорании смеси пламя образует 2 плоских веерообразных факела, между которыми из щелевидного отверстия выходит струя, несущая частицы материала, засасываемого из сосуда питателя и поступающего в пистолет по резиновому шлангу. Питатель состоит из сосуда с крышкой и фигурным днищем с вибратором, обеспечивающим равномерное распределение порошкообразного материала. Порошок увлекается током воздуха и поступает в головку пистолета. Для работы установки требуется сжатый воздух с давл. в сети от 3 *кГ/см²* при расходе 15—18 *м³час* и ацетилен с давл. не ниже 50 *мм* вод. ст. в кол-ве 0,25—0,50 *м³/час*. Покрываемая поверхность должна быть предварительно подготовлена (пескоструйная обработка или зашкуривание, подогрев до т-ры, близкой к т-ре размягчения пластика). Скорость перемещения распылителя вдоль поверхности 0,7—1,0 *м/мин*, толщина слоя за один проход 0,3—0,4 *мм*, производительность при этом составляет 1—2 *м²/час* при расходе материала (уд. вес ∼ 1) 200—250 *г/м²*. При покрытии поверхность нагревается до 200—250°. Хорошие результаты при пламенном распылении получаются с поливинилбутиралем, дающим непроницаемые и эластичные пленки, перспективным материалом является полиэтилен, который при пламенном распылении хорошо сцепляется с покрываемой поверхностью. С. Ш.

27295. **Нанесение синтетических красок распылением на мокрую краску. Роджерс** (Wet-on-wet synthetic spraying. A cost-cutting method for quick repaint work. Rodgers C.), Motor Body, 1955, 115, № 2, 21, 23 (англ.)

Для дешевых работ и срочных перекрасок, не требующих высокого качества покрытия, рекомендуется нанесение распылением следующего слоя синтетич. краски на еще невысохший предыдущий слой. Необходимым условием является удаление жира и пыли с поверхности, грунтовка, ускоряющая сушку благодаря своей пористости и углубляющая цвет, тщательное перемешивание и фильтрование всех материалов. Для нового металла и дерева обязательным является грунтовочное покрытие, которое можно наносить также кистью разб. материалом (15% разбавителя) с полной сушкой в течение 6—12 час. при 1—8°. Следующие затем грунтовка, эмаль и лак (на 75% лака 25% разбавителя) наносятся с интервалом от 30 мин. до 3—4 час. в разных вариантах, но не более 3 покрытий в день. Б. Б.

27296. **Модельные лаки. Райнус Р. Н.** В сб.: Новое в модельном произ-ве, М., Машгиз, 1955, 208—222

Для приготовления модельных лаков применялись смолы: идитоловая, шеллачная и канифоль, а также различные композиции из них. Все композиции смол, кроме сплавов идитола и канифоли, имеющих низкую т-ру плавления (высокое содержание канифоли), хорошо растворяются в этиловом спирте с образованием прозрачных р-ров. Лаки, изготовленные на растворимых смолах, образуют глянцевую пленку, на неполностью же растворимых смолах — матовую пленку. Испытывались также нитролаки. Рекомендуется иметь в модельных цехах два лака. Стержневые ящики сложной конфигурации для тонких стержней, требующие применения смесей с незначительной прочностью в сыром состоянии, а также модели для работы с быстросохнущими смесями на растворимом стекле, следует покрывать нитролаками и нитроэмалями. Все же модели и стержневые ящики, предназначенные для работы на песчано-глинистых смесях и смесях на органич. крепителях, имеющих достаточную прочность в сыром состоянии, можно покрывать спиртовым лаком на основе 90% идитола и 10% канифоли. В результате исследования также установлено, что избыточная влажность формовочных смесей, вызывающая падение прочности их, недостаточное уплотнение смеси, нагрев выше 30°, а также длительная выдержка модели в смеси влияют на прилипаемость смесей к модели. М. В.

27297. **Анализ и испытание.**—(Analysis and testing.—) Paint Manufact., 1955, 25, № 1, 28—30 (англ.)

Обзор. Библ. 32 назв. М. В.

27298. **Определение времени истечения по воронке. Проект стандарта DIN 53211. Вильборн** (Bestimmung der Auslaufzeit mit dem Auslaufbecher. Normen-Entwurf DIN 53211 (mit Erläuterungen von Wilborn F.)), Dtsch. Farben-Z., 1954, 8, № 11, 429—431 (нем.)

Приведен проект стандарта на способ определения вязкости малярных красок по времени истечения 100 *мл* краски из воронки со сменным выпускным отверстием диам. 2,4 и 6 *мм*. Даны правила отбора проб и их подготовки, произ-ва испытаний, сведения о применяемых приборах: воронке, термометре, секундомере и т. д. Е. Х.

27299. **Определение металлов в сиккативах. Покорный, Пршибыл** (Stanoveni sušících kovů v sikativech. Pokorný J., Přibyl J.), Chem. zvesti, 1955, 9, № 1, 20—26 (чеш.; рез. русс., нем.)

Описан быстрый объемный метод определения содержания металлов в сиккативах, основанный на извлечении металлов (Co, Zn, Pb, Mn, Cu, Ca) минер. к-тами и дальнейшем определении их с помощью рабочего р-ра комплексона III (динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной к-ты) и индикатора-мурексида с NaCl (1 : 100) и 0,4% спирт. р-ра эриохромчерного Т. Л. П.

27300. **Определение размера пигментных частиц. 2. Коркоран** (The determination of particle size-2. Corcoran N.), Paint Manufact., 1954, 24, № 1, 19—21 (англ.)

Методы определения размеров частиц, напр., диффракционный, позволяющий определять однородные размеры частиц, метод проницаемости, которым определяются только средние размеры частиц, или метод газовой абсорбции, измеряющий общую площадь поверхности, с последующим расчетом размера частиц,

не представляют большого интереса для лакокрасочной пром-сти, так как не дают исчерпывающих результатов, продолжительны и затруднительны для определения тех размеров частиц, которые применяются в лаках и красках. Для практич. целей применим быстрый способ отмучивания при помощи спец. аппарата для отмучивания и ситового анализа, с разделением частиц соответственно их размерам; применение аппарата ограничено определением размеров частиц порядка 200 меш, но он позволяет выделять фракции с размером частиц 10 μ (1200 меш.). Улучшен метод седиментации путем сочетания его с оптическими средствами; при прохождении световых лучей через пигментную суспензию влияние нагрева на результаты определения незначительно, так как теплота поглощается стеклянными стенками сосуда. Для точной работы с частицами тех размеров, которые применяются в красках, ценным хотя и длительным методом является фотографич. метод; можно анализировать очень разб. суспензию и в особых случаях исследовать конц-ию порядка 0,0005%. Можно применять фотоэлектрич. метод: увеличение конц-ии твердого в-ва уменьшает прохождение света, размер частиц определяется по плотности, подобно седиментационному методу. Для точности определения необходимо вводить поправки на поглощение света жидкостью и степень прозрачности суспензии; для устранения теплового влияния применяют термостатирование в пределах 0,01°. Дисперсность частиц пигмента можно также определять при помощи стальных пластин, имеющих наклонные каналы глубиной 0—100μ, заполняемые по каплям испытуемым образцом (можно применять готовую краску); размер частиц оценивают по степени их проникновения вглубь каналов, для облегчения оценки путем сравнения со стандартным образцом пластины снабжают двумя параллельными каналами. Выбор метода для определения степени дисперсности пигментных частиц зависит от условий и требований испытания. В большинстве случаев метод отмучивания дает достаточно хорошие результаты для производственного контроля, так же, как и фотоседиментационный метод. См. РЖХим, 1956, 8292. Б. Ш.

27301. Отражение света от окрашенной поверхности. Часть II. Блеск. Бек (Appearance measurements, Part II — Gloss. Beck Edward S.), Organ. Finish, 1954, 15, № 4, 16—23 (англ.)

Блеск поверхности является довольно трудно определимой величиной. За показатель блеска принимается отношение интенсивности света, отраженного от идеального зеркала при определенном угле падения лучей. Обычно этот угол равен 60°, но могут приниматься и другие углы: 20° — для очень блестящих поверхностей, 85° — для поверхностей со слабым блеском. Приведена классификация поверхностей по блеску. Если принять блеск идеального зеркала за 1000, то блеск лакокрасочных покрытий будет ⩽75—85. Измерение блеска производится гониофотометром, состоящим из источника света, отражателя и фотоэлемента, измеряющего интенсивность света. Результаты определения блеска белых эмалей представлены в виде диаграммы. Часть I см. РЖХим, 1955, 36141. М. В.

27302. Отражение света от окрашенной поверхности. Бек (Appearance measurements. Color. Beck Edward S.), Organ. Finish., 1954, 15, № 5, 19—25 (англ.)

Определение цвета покрытия может быть произведено не только сравнением его с образцом, но и путем непосредственного измерения. В лабор. условиях точное определение цвета производится спектрофотометром, который измеряет отражение от поверхности света волн различной длины: от 400 mμ (фиолетовый цвет) до 700 mμ (красный цвет) через каждые 10 mμ. Результат измерения представлен в виде кривой, из которой путем вычислений можно найти три основные характеристики цвета (цветовой тон, яркость и насыщенность). В практике более распространены рефлектометр и дифференциальный колориметр Хантера. Этими приборами измеряется отражение желтых, зеленых и синих цветов, причем измерения являются лишь относительными; дифференциальный колориметр нуждается в эталонах, которые должны быть калиброваны спектрофотометром. Применение рефлектометров и дифференциальных колориметров повышает точность определения цвета, исключает субъективность и особенно полезно при калибровке образцов, которые затем будут использованы для сравнения с исследуемыми покрытиями. М. В.

27303. Окраска оштукатуренных поверхностей. Способ ускоренного испытания красок, предназначенных для этой цели. Женен (La peinture des surfaces de plâtre. Procédé d'essai accéléré des peintures destinées à cet usage. Génin G.). Peintures, pigments, vernis, 1953, 29, № 9, 729—732 (франц.)

Ускоренный метод испытания накрасок по оштукатуренным поверхностям заключается в том, что на дно стеклянной чашки Петри диам. 100 *мм* и глубиной 15 *мм*, на которое положена прокладка из бумажной ткани, смоченная 2%-ным р-ром NaOH, помещают диск диам. 85 *мм*, толщиной 6 *мм*, отформованный из штукатурки и окрашенный двумя слоями испытуемой краски. Диск укладывают окрашенной стороной кверху, и чашку накрывают покровным стеклом. В течение первых 4 час. ежечасно, а затем 2 раза в день, отмечают изменение цвета окрашенной поверхности, конденсацию на ней влаги, образование пузырей и т. д. По истечении 48 час. стекло снимают и диск высушивают. Для изготовления диска применяют смесь: 100 *г* гидратированной извести, 100 *г* дистилл. воды, с последующим добавлением 50 *г* штукатурки. Первый слой краски наносят через 3 дня после формования диска, второй слой — на следующий день после первого слоя. Расход краски на каждый слой 1 *см*³/*дм*². М. Г.

27304. Проектирование оборудования для производства лаков. Йокелл (Factors in designing equipment for vehicle manufacture. Yokell Stanley), Paint. Ind. Mag., 1954, 69, № 3, 23—25 (англ.)

27305. Успехи в области производства полиграфических красок. Грущинский (Postęp i nowości w przemyśle farb graficznych. Gruszczyński Czesław), Poligrafika, 1955, № 1, 7—12 (польск.)

Обзор усовершенствований в методах нанесения и свойствах полиграфич. красок. Л. П.

27306. Процесс высыхания литографской краски. Датта (Ink drying in litho work. Datta Biamal C.), Indian Print and Paper, 1954, 20, № 2, 17 (англ.)

Высыхание литографской краски, нанесенной на бумагу, происходит в две стадии: сначала происходит застывание (схватывание) связующего и затем отверждение его в процессе окисления и полимеризации. В 1-й стадии имеет значение соответствующая зависимость между впитывающей способностью (абсорбцией) бумаги и пенетрацией связующего. В случае слишком жидкого связующего или большой абсорбционной способности бумаги пигмент не сцепляется с поверхностью бумаги, не имеет достаточной адгезии к ней; с другой стороны, при слишком вязком связующем или недостаточной абсорбции бумаги поверхность последней получается липкой. Полное высыхание нанесенной краски зависит от правильного выбора и применения сиккатива. На процесс высыхания влияет щелочность или кислотность среды; печатная бумага в условиях pH>>8,0 наиболее пригодна для быстрого процесса высыхания при всех значениях влажности. Некоторые пигменты, как, напр., Pb-крон и железная лазурь, ускоряют высыхание и требуют очень незначительное кол-во сик-

катива; газовая сажа оказывает противоположное влияние. Б. Ш.

27307 Д. Электрохимическое исследование стойкости лакокрасочных покрытий в морских условиях. Мамедов И. А. Автореф. дисс. канд. хим. н., АН Азерб ССР, Ин-т химии, 1955

27308 П. Основа для покровных материалов. Цубои, Кубота (Base for coating materials. Tsuboi Eitaro, Kubota Hideo) [Tsugoku Electric Power Co.]. Япон. пат. 1294, 11.03.54 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 1, 643 (англ.)]

420 ч. смолы из основного масла экстрагируют 200 ч. р-рителя, состоящего из 43% C_6H_6, 46% толуола и 11% ксилола. Из полученного продукта, после 5 дней отстаивания, удаляют 20 ч. шлама, а светлый слой р-ра смешивают с желаемым покровным материалом. Б. Б.

27309 П. Синтетические смолы (Sunthetic resins) [Soc. Nobel Française]. Англ. пат. 716696, 13.10.54 [Paint, Oil and Colour J., 1954, **126**, № 2930, 1372 (англ.)]

Контактные смолы, содержащие ненасыщ. алкиды, отличающиеся липкостью, растворяются в органич. р-рителях и превращаются в смолы, пригодные для применения в красках и лаках добавлением диаллилового эфира диметилолмочевины или гексагидротрикрезил-1,3,5-триазина. Я. К.

27310 П. Алкидные смолы и олифы на их основе (Alkyd resins and varnishes comprising same) [Dow Chemical Co.]. Англ. пат. 696585, 2.09.53 [Paint Manufact., 1953, **23**, № 10, 348 (англ.)]

Алкидную смолу получают при взаимодействии одного или нескольких алкилиден-*бис*-арилоксиспиртов или их сложных эфиров (производные фенолпропана) с пентаэритритом, фталевым ангидридом и растительным маслом, с содержанием не более 35% конъюгированных двойных связей (напр., с соевым маслом или жирными к-тами соевого или льняного масел). Олифу получают растворением смолы в органич. растворителе. К. Б.

27311 П. Способ получения искусственных смол из альдоля. Заурвейн (Verfahren zur Herstellung von Kunstharzen aus Aldol. Saurwein Karl) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 899554, 14.12.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 22, 4956 (нем.)]

Альдольные смолы получают конденсацией или полимеризацией альдоля при нагревании в присутствии вторичных алифатич. аминов с последующим нагреванием полученных продуктов при 160—190°. Напр., смесь из 1160 ч. альдоля и 15 ч. диэтиламина кипятят в течение 4 час. Образующуюся воду отгоняют при постепенно повышаемой т-ре, причем отгоняемые легкокипящие масла возвращают в реакционную смесь. По достижении т-ры 180° смесь нагревают при этой т-ре $\sim$ 7 час. и затем короткое время при 190°. Последние остатки воды удаляют под вакуумом. По охлаждении получают 876 ч. хрупкой смолы, р-римой в спирте и хорошо совместимой с нитроцеллюлозой. Продукт применяется в электротехнике вместо шеллака, а также для изготовления политур. М. А.

27312 П. Рецептуры покрывных материалов (Coating compositions) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Австрал. пат. 161746, 17.03.55

Патентуется лак, представляющий собой 17—23%-ный р-р сополимера винилхлорида с винилацетатом. Лак переводится из гелеобразного состояния в жидкое путем нагревания и наносится холодным распылением. К. Б.

27313 П. Пленки и составы для покрытий (Films and coating compositions) [British Cellophane Ltd]. Австрал. пат. 160058, 16.12.54

Патентуется водостойкая, свариваемая при нагреве пленка, состоящая из основной пленки регенерированной целлюлозы и водостойкого поверхностного покрытия, содержащего пленкообразующий сополимер винилиденхлорида и в-во, придающее скольжение; такое в-во содержит воск типа сложного эфира, входящий в покрытие в относительно небольшом кол-ве, и небольшую долю тонкоизмельченного полимера, винилхлорида или тонкоизмельченного сополимера, полученного путем полимеризации смеси, содержащей 90% или более мономера винилхлорида. Патентуется также метод изготовления пленки и состав для поверхностного покрытия. М. Г.

27314 П. Сополимеры простых виниловых эфиров гидроароматических спиртов и олефинов и способ их получения (Interpolymers from vinyl ethers of hydroaromatic alcohols and olefines and a process of producing them) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik]. Англ. пат. 698455, 14.10.53 [Rubber Abstrs, 1954, **32**, № 1,15 (англ.)]

Простые виниловые эфиры гидроароматич. спиртов подвергаются совместной полимеризации с олефинами, в молекуле которых содержится $>$4 атомов C и одна изопропилиденовая группа. Полимеризация проводится в присутствии катализатора Фриделя — Крафтса или его комплексных соединений (напр., $AlCl_3$ и BF_3). Полученные сополимеры применяются в лакокрасочных покрытиях. Напр., 80 ч. винилциклогексилового эфира и 20 ч. смеси олефинов, содержащей $\sim$70% 2,4-диметилпентена-(3), подвергаются полимеризации при указанных выше условиях. В результате полимеризации образуется соединение, которое деформируется при 60°, а при 70° тянется, как резина. Простые виниловые эфиры, полимеризованные без олефинов, образуют соединения, не обладающие достаточной пластичностью и тягучестью. М. В.

27315 П. Высокоплавкие покрывные материалы. Хорбак (Hot-melt coating composition. Horback William) [Camille Dreyfus]. Канад. пат. 500821, 16.03.54

Высокоплавкий покрывной материал, образующий сплошное, теплоизолирующее, водонепроницаемое и без отлипа покрытие, содержит: 100 вес. ч. пропионата целлюлозы с вязкостью 10—100 *спуаз*, имеющего 0,1—0,5 свободных OH-групп на глюкозидный остаток, и 40—100 вес. ч. смеси пластификаторов (25 вес. % бутоксиэтилстеарата и 75 вес. % дибутилсебацината). К. Б.

27316 П. «Активная» краска. Мерьель (Peinture «active». Meriel P.), (Франц. пат. 1066591, 8.06.54 [Peintures, pigments, vernis, 1954, **30**, № 11, 931 (франц.)]

Краска состоит из «активной» части и пигментов. «Активная» часть состоит из четвертичного аммониевого основания и смеси, состоящей из погона сосновой смолы, перегоняющегося между 150 и 180°, разб. C_2H_5OH и обработанного H_2SO_4, и погона сосновой смолы, перегоняющегося между 180 и 280° и обработанного избытком HCl. Я. К.

27317 П. Метод покрытия изделий из металлов защитной композицией с целью повышения их сопротивления высокой температуре. Мартенс. Беллами (Resinous composition method of coating metals therewith to increase hight emperature resistance thereof and article produced thereby. Martens Charles R., Bellamy John G. Jr) [The Sherwin-Williams Co.]. Пат. США 2699407, 11.01.55

Метод повышения сопротивления металла т-ре, достаточной для его размягчения, состоит в нанесении на этот металл жидкой покровной композиции, содержащей в качестве основных составляющих: 10—30 вес. ч. водн. эмульсии смолы, в качестве которой можно взять винилиденгалоидные полимеры или сополимеры, или винилгалоидные полимеры или сополимеры (конц-ия твердого в-ва в эмульсии 40—60%); 15—45 ч. порошкообразного Si, содержащего материала с размером частиц 100—400 меш; 50—75 ч. 20—45%-ного водн. р-ра силиката щел. металла, имеющего отношение кремний : окись металла 2,6—3,4. Нанесенное покрытие подвергают сушке. Б. Б.

27318 П. Эмульсионные материалы для покрытий и метод их получения. Шулте, Херцог (Emulsion coating compositions and process for preparing same. Schulte Edward, Herzog Philip C.) [The Glidden Co.]. Канад. пат. 506123, 28.09.54

Эмульсионные материалы для покрытий, разбавляемые водой и наносимые кистью, получают путем диспергирования в воде (до размера частиц $< 0,5\mu$) инертных пленкообразующих, напр. смоляно-масляных, способных при высыхании давать глянцевые пленки. В качестве эмульгаторов рекомендуются продукты взаимодействия жирной к-ты, содержащей 12—20 атомов С, с органич. амином, напр., 2-амино-2-метилпропилолеат. Кол-во свободных аминов, т. е. 2-амино-2-метил-1-пропанола определяется глянцем высохшей пленки. Эмульгатор вводится в кол-ве 1 вес. ч. на 12 вес. ч. пленкообразующего. В эмульсии диспергируются до размера частиц $< 1\ \mu$ щелочерастворимые белковые коллоиды, напр., гидролизованный соевый белок в кол-ве, обеспечивающем нанесение кистью, но не более 1 вес. ч. на 6 вес. ч. пленкообразующего. К. Б.

27319 П. Водоэмульсионные краски, содержащие соединения Ва для предотвращения выцветания. Брок (Water dispersion paint containing barium compound to prevent blooming. Brock Marlyn J.) [The Firestone Tire and Rubber Co.]. Пат. США 2702284, 15.02.55

Способ произ-ва улучшенной водоэмульсионной краски состоит в ступенчатом введении водн. дисперсии Ва-соли в краску, содержащую некаучукоподобный, смолообразный диеновый полимер с сопряженными связями. Ва-соль природной к-ты, встречающейся в жирах, применяют при 25°, при содержании $\leqslant 0,0003$ *г* Ba^{2+} на 100 *г* воды, находящейся в краске при введении этой соли в кол-ве 0,01 — 2 *г* Ba^{2+} на 100 *г* полимера, содержащегося в краске, коагуляция последней не происходит, и предотвращается выцветание высохшей пленки, подверженной воздействию атмосферы с высокой относительной влажностью. Б. Ш.

27320 П. Метод производства железоокисных пигментов. Смит (Method of producing iron oxide pigments. Smith George B.) [Minnesota Mining and Manufacturing Co.]. Канад. пат. 501678, 20.06.54

Получение красного железоокисного пигмента с регулируемым оттенком и тоном и хорошей интенсивностью состоит в смешении железоокисного материала (имеющего определенную характеристику и содержащего Fe от 80 до 90%, считая на Fe_2O_3) с конц. H_2SO_4 крепостью ~66° Bé (кол-во к-ты должно быть достаточным для перевода не менее ~80% Fe в сульфат железа) и разбавлении получающейся в реакторе смеси водой в кол-ве меньшем, чем кол-во к-ты, но достаточно значительным, чтобы т-ра смеси повысилась и началась р-ция между Fe_2O_3 и H_2SO_4. Экзотермич. теплоту разбавления и р-ции сохраняют для поддержания т-ры смеси ~116°С (но не выше т-ры ее кипения) в течение периода, достаточного для перевода не менее 80% Fe в сульфат железа и получения жидкой массы почти однородного состава. Массу затем выгружают из реактора, охлаждают до отверждения, и обжигают получившуюся твердую массу с целью превращения сульфата железа в Fe_2O_3 и получения пигмента желаемого оттенка и свойств. При изготовлении аналогичного пигмента с повышенной интенсивностью и определенным оттенком берут H_2SO_4 в такой конц-ии, чтобы обеспечить ее преобладание и в стехиометрич. кол-ве, достаточном для превращения в сульфат железа более 70% Fe, содержащегося в исходном железоокисном материале, и проводят р-цию между железоокисным материалом и H_2SO_4 при 115—132° С. Остальные операции производятся, как указано выше. Для получения пигмента регулируемого оттенка и тона можно смешивать различные железные руды, получая желаемый исходный материал с содержанием Fe не менее 80%, считая на Fe_2O_3. М. Г.

27321 П. Способ производства щелочестойкого пигмента парижской синей. Каяр (Verfahren zur Herstellung von Pariserblau mit hoher Alkalibeständigkeit. Cajar Hermann) [Kast und Ehinger G. m. b. H]. Австр. пат. 179370, 25.08.54 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 22, 14139 (англ.)]

Способ получения пигмента парижской синей состава $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ (I), очень стойкого против воздействия щелочей, заключается в добавлении комплексного Ni-соединения, особенно Ni-аминов, к суспензии I в нейтр. или слабощел. среде. 140 *кг* $FeSO_4$, растворенные в 1400 *л* кипящей воды, осаждают с помощью 140 *кг* $K_3Fe(CN)_6$ также растворенных в 1400 *л* воды. Осадок кипятят 30 мин. после добавления 70 *кг* конц. H_2SO_4 и окисляют 15 *кг* $KClO_3$ при 50—60°. Реакционную смесь промывают до нейтр. среды, разбавляют до 10 000 *л* и слегка подщелачивают (20 *кг* 25%-ного р-ра NH_4OH). Ni-амин, полученный при растворении 10 *кг* $NiSO_4$ в 30 *кг* 25%-ного р-ра NH_4OH, добавляют к получаемой 105 *кг* парижской синей, которая не изменяется в 2%-ном р-ре NaOH или 10%-ном р-ре $NaHCO_3$. Б. Ш.

27322 П. Способ получения фталоцианинового пигмента. Истс, Кук (Preparation of phthalocyanine pigments. Eastes John W., Cooke Theodore F.) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2699444, 11.01.55

Способ произ-ва тонкораздробленного пигмента — фталоцианина металла — с большой красящей силой, некристаллизующегося, красного оттенка, β-формы состоит в том, что пигмент получают в автоклаве в присутствии насыщ. р-ра алициклич. углеводорода, кислую пастообразную массу обрабатывают высшим алкилпиридинийхлоридом при 90—145°. Б. Ш.

27323 П. Новые пигменты. Вендлинг, Арутунян (Nouveaux pigments colorés et leur procédé de préparation. Wendling René, Haroutounian Edouard) [Cie Française des Matières Colorantes]. Франц. пат. 1064955, 19.05.54 [Dtsch. Farben-Z., 1955, 9, № 1, 22 (нем.)]

Способ получения органич. пигментов состоит в том, что при введении водн. р-ра соли многовалентного металла (Ca, Mg, Sr, Zn, Al, Ti, Zr или Sn), напр. $Al_2(SO_4)_3$, окрашенного основными красителями (напр., родамином Б экстра), в водн. р-р соли одновалентного металла, напр., Na_2CO_3 и глифталевой смолы, содержащей COOH-группы, осаждается Al-глифталевый красочный лак. Осадок отделяют, высушивают и размалывают; получают красный органич. пигмент, сильно флуоресцирующий при дневном свете. Б. Ш.

27324 П. Краска в порошке. Штаубиц (Pulverförmige Anstrichfarbe. Staubitz Carl) [Anne-Rose Dorette Maria Staubitz, Else Luise Magdalena Staubitz, Charlotte Margarete Herpich, Rosemarie Dorette Staubitz, Anne-Rose Katharina

Staubitz]. Пат. ФРГ 917267, 30.08.54 [Dtsch. Farben.-Z., 1955, 9, № 2, 48 (нем.)]

Порошкообразная краска, на основе цемента и неорганич. добавок, содержит тонкоразмолотую обожженную керамич. массу, $CaCl_2$, F-содержащий Na-силикат и гидратированную SiO_2. Б. Ш.

27325 П. Металлсодержащий лак. Хельмхольц (Metalholdigt påstrygningsmiddel. Helmholtz Kurt). Дат. пат. 76096, 13.07.53

Металлсодержащий лак, с тонкодиспергированными Pb, Zn, Cu, Cr или Sn, кроме связующего и пластификатора содержит катализатор (соединение металла Pt-группы), ускоряющий окисление перечисленных металлов, но тормозящий окисление Fe. В качестве катализатора применяют хлорид Os, или осмат K, или соединение Ru, Rh, Ir, или Pd. Связующим служит низковязкий хлоркаучук, а пластификатором высококипящее хлорированное ароматич. соединение, напр. хлорированный дифенил. При изготовлении лака сначала смешивают катализатор, р-ритель и связующее, потом добавляют диспергированные металлы. Примерный состав лака (в вес. %): связующего 8, р-рителя и пластификатора 12, Pb в порошке 80. Os-катализатора добавляется 0,1—10 *г* на 1 *т*. К. Г.

27326 П. Пластифицирование пленок синтетического высыхающего масла (Plasticization of synthetic drying oil films) [Standard Oil Development Co]. Англ. пат. 718577, 17.11.54 [Paint Manufact., 1955, 25, № 1, 36 (англ.)]

Способ пластифицирования синтетич. высыхающего масла состоит в том, что 50—90 ч. масла, полученного, напр., из бутадиена или его производного, нагревают с 50—10 ч. природного высыхающего масла, не содержащего в своей структуре сопряженных связей и имеющего иодное число 130—180 (по Вийсу). Нагрев производят при 204,5—315,6° от 15 мин. до 2,5 час. В результате получают продукт с улучшенными свойствами и скоростью высыхания, гибкостью и адгезией пленки. М. Г.

27327 П. Метод обработки вулканизованных растительных масел. Посканский (Method of treating vulcanized oils. Posnansky Karl W.). Канад. пат. 493987, 30.06.53

Вулканизованные растительные масла, после первого смешения их с серой и нагрева до желаемой степени вулканизации, обрабатывают при 20° хим. в-вами основного характера (напр., основными азотистыми соединениями, аммиаком, органич. аминами) до заметного отверждения. М. М.

27328 П. Вещества, добавляемые к краскам. Ротуэлл (Addition material for paints. Rothwell R. J.) [Rothwell Bros., Ltd]. Англ. пат. 715192, 8.09.54 [Paint. Oil and Colour J., 1954, 126, № 2928, 1237 (англ.)]

Предлагаются добавки к краскам, являющиеся одновременно разбавителями и сиккативами. Типовой образец сиккатива, содержащий 5% нафтената, линолеата или резината Co, Pb-, Mn- или Zn-олеата смешивают с 95%-ным уайт-спиритом, сольвентнафтой, скипидаром или ксилолом. Б. Ш.

27329 П. Метод получения безводных полировочных и матирующих составов для ускоренной отделки. Винербергер (Verfahren zur Erzeugung von schnell arbeitenden, wasserfreien Polituren und Mattierungsmitteln. Wienerberger Alexander). Австр. пат. 180345, 25.11.54 [Chem. Abstrs., 1955, 49, № 3, 2096 (англ.)]

Безводная политура, позволяющая ускорить отделку мебели, содержит (в *кг*): 16 шеллака, 50 спирта, 14 бутанола, 12—15%-ного р-ра нитроцеллюлозы в бутилацетате и 8 спирта, насыщенного газообразным NH_3. К. Б.

27330 П. Средство для удаления красок, лаков и эмалей. Камлет (Paint, varnish and enamel remover. Kamlet Jonas) [The Kamlet Lab]. Канад. пат. 508164, 14.12.54

Состав, растворяющей краску композиции (в объем. %): дихлорэтилен 12—35, β,β′-дихлордиэтиловый эфир 12—35 (оба эти компонента составляют 40—50% композиции), вода 2,5—7,5, метанол в кол-ве, необходимом для доведения до 100. Б. Б.

27331 П. Типографские олифы (Vehicle of printing inks) [Sun Chemical Corp.]. Англ. пат. 693785, 8.07.53 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1953, 69, № 9, 351 (англ.)]

Типографская олифа, высыхающая при 20° и при нагревании, с образованием высокоглянцевых отпечатков, представляет собой полигликолевый р-р N-алкоксиметилполиметиленполиамидной смолы типа, описанного в англ. пат. 573482, в котором 10% амидных групп замещено метоксильными. К. Б.

27332 П. Состав для типографской краски, содержащий соли диазония. Кинл, Адамс (Stabilized coloring compositions containing diazonium salts. Kienle Roy Herman, Adams Frederic Henry) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 502231, 11.05.54

Состав, пригодный для произ-ва типографской пасты, содержит углеводные сгустители, водорастворимую соль диазония, напр. двойную соль хлористого диазония, получаемую из диазокомпонентов ледяного крашения. Компоненты цветообразования объединены с амидом олефиновой карбоновой (напр., пропеновой) к-ты $RCONR^1R^2$, применяемым в кол-ве, достаточном для предотвращения разжижения углеводного сгустителя; R — алкенильный радикал, содержащий ⩽4 атомов C, R^1 и R^2 — радикалы из группы в-в, состоящих из H, алкила, ω- оксиалкила и алкенилрадикалов, содержащих ⩽ 4 атомов C. Б. Ш.

См. также: 27215, 27848, 27850, 27852, 27885

ЛЕСОХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ. ЦЕЛЛЮЛОЗА И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫЕ. БУМАГА

27333. О содержании метоксилов в древесине ели. Вацек, Цейслер, Ригельмайер (Über den Methoxylgehalt des Fichtenholzes. Wacek A., Zeisler F., Reigelmayer P.), Monatsh. Chem., 1954, 85, № 3, 499—525 (нем.)

Приблизительно 85% метоксилов (I), определяемых по Фибеку — Шваппаху, приходятся в древесине на долю лигнина; характер недостающих 15% точно не установлен. Исследованы изменения недостающего кол-ва I при различных обработках древесины. Определена та часть I, которая при различных операциях отщепляется в виде метанола. Путем сравнения с модельными в-вами установлена устойчивость различных видов I по отношению к кислому и щел. воздействию. Из недостающих 15% I∼75% (0,6% от древесины) определено в гидролизате в виде метанола и 25% I (0,2% от веса древесины) могут, согласно исследованиям Г. Грана, удерживаться углеводами. Таким образом охватывается общее содержание I в древесине. Из I, определяемых в виде метанола, ∼2/3 (0,35% от древесины) отщепляются в условиях, в которых обычно расщепляются алифатич. метиловые эфиры, 1/3 (0,2% от древесины) — только при очень энергичных воздействиях, как наблюдается обычно у ароматич. метиловых эфиров. М. Ч.

27334. Энергохимическое использование лесосечных отходов методом газификации. Выродов

В. А., Техн. информ. по результатам научн.-исслед. работ Ленингр. лесотехн. акад., 1955, № 27, 7—8

При сухой перегонке неокоренной древесины понижаются выходы основных лесохим. продуктов, особенно при переработке ветвей, имеющих относительно более высокое содержание коры. Выход и свойства смолы из лесосечных отходов те же, что из щепы при ее газификации в промышленных газогенераторах. Л. Г.

27335. Снижение кислотности бутилацетата-сырца и эфиро-воды. Ушанова Е. В., Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1955, № 4, 21—22

Усовершенствована технология периодич. процесса этерификации уксусной к-ты бутиловым спиртом, в связи с чем снижены кислотность эфиро-воды в первый час до 0,5—0,9% и расход уксусной к-ты на 1 *т* бутилацетата на 17 *кг*. Л. Г.

27336. Смоляные масла. Закшевский, Онисько (Oleje żywiczne. Zakrzewski Bohdan, Oniśko Włodzimierz), Przem. drzewny, 1955, **6**, № 3, 17—18 (польск.)

Приведено описание технологии получения смоляных масел из отходов канифольно-скипидарного произ-ва и их применение. Л. П.

27337. 10-летие промышленности древесно-волокнистых плит в Польше. Вежбицкий (10 lat przemysłu. płyt pilśniowych w Polsce. Wierzbicki Antoni), Przegl. papiern., 1955, **11**, № 8, 225—226 (польск.)

Отмечается качество древесно-волокнистых плит, как продукции новой отрасли пром-сти, созданной в Польше, и области их применения. Л. П.

27338. Изменения лигноцеллюлозы при термической обработке и контроль pH, особенно в условиях получения из нее волокнистых плит. Новак (Die Veränderungen von Lignocellulose bei Wärmebehandlung unter pH-Kontrolle mit besonderer Berücksichtigung der Herstellung von Faserplatten. Nowak Alfred), Holz Roh-und Werkstoff, 1954, **12**, № 11, 427—434 (нем.)

В результате предварительной щел. термич. обработки лигноцеллюлозных материалов при оптимальных т-ре, давлении, продолжительности р-ции получается мягкое, пластичное, коричневое волокно, обладающее повышенными связующими свойствами. Образование его связано с изменением лигнина, который при подкислении до pH 4,5, нагревании и прессовании конденсируется, аналогично фенолам, и отвердевает в горячем потоке воздуха. Роль трудно растворимых целлюлоз в данном процессе также значительна. Т. И.

27339. Лаборатория бумажных полуфабрикатов Государственного агрономического института в Жамблу. Мотте (Le laboratorie des pates á papier de l'institut agronomique de l'état à Gembloux. Mottet A.), Ind. chim. belge, 1955, **20**, № 5, 519—521 (франц.; рез. флам., англ., нем.)

Описано оборудование лаборатории, ее работа, перспективы сырьевых ресурсов Бельгии, применение лиственной древесины. М. Н.

27340. Влияние органических и неорганических веществ на процесс сульфитной варки целлюлозы. Войтех (Vplyv organických a anorganických látok na priebeh sulfitového varenia. Vojtech Stanik), Papir a celulosa, 1954, **9**, № 3, 66—72 (словац.)

Рассмотрено влияние на процесс аммонийнобисульфитной варки целлюлозы отдельных составных частей варочной к-ты, а также муравьиной и уксусной к-т, лигносульфоновых к-т, сахаров и продуктов их разложения. Лабор. опыты показали, что сернокислый аммоний при варке может играть роль буферного основания. И. Р.

27341. Исследования свойств шведской беленой целлюлозы из березы, а также ее смесей с еловой сульфитной целлюлозой для бумаг. Юхансон, Ольсон (Investigations into properties of Swedish bleached birch paper pulps. Blends with bleached spruce sulphites. Johanson Stig, Olsson Gunnar), World's Paper Trade Rev., 1955, **144**, № 10, 793—794, 796, 798, 800, 809—810, 812, 814 (англ.)

В Швеции для получения целлюлозы (Ц) используют два вида березы и осину. Условия варки древесины этих пород и отбелка должны обеспечить максим. прочность волокна. Сульфатная Ц из березы получается более прочной, чем из хвойных, и легко размалывается. Сульфитная березовая Ц обладает меньшей прочностью, но зато она дает более мягкую, пухлую и непрозрачную бумагу (Б). Обе Ц отбеливаются Cl_2O, отличаются высокой чистотой и малым содержанием экстрактивных в-в. Исследование Б из этих Ц, взятых в отдельности или в смеси в различном процентном отношении с двумя характерными образцами еловых длинноволокнистых Ц, показали, что добавка сульфатной березовой беленой Ц к еловой жесткой Ц почти не ухудшает прочности готовой Б, добавка же к мягкой еловой сульфитной Ц даже повышает прочность Б; добавка сульфитной березовой Ц к еловой Ц снижает прочность Б, но делает ее более пухлой, непрозрачной и впитывающей; добавка к еловой Ц немолотой березовой Ц значительно снижает степень помола и ускоряет обезвоживание массы на сетке машины, прочность же Б снижается. С. И.

27342. Смола в сульфитной беленой целлюлозе. Иванов М. А., Техн. информ. по результатам науч-исслед. работ Ленингр. лесотехн. акад., 1955, № 27, 13—14.

Состав смолы в небеленой и в беленой целлюлозе имеет значительные различия. Наряду с неизменившимися смоляными и жирными к-тами, смола из беленой целлюлозы содержит хлороксикислоты, образующиеся в результате присоединения элементов хлорноватистой к-ты по двойным связям смоляных и жирных к-т. Л. Г.

27343. Варки осиновой древесины: сульфатные, натронные и с применением сульфидов. Энквист, Альфредссон (Einige Sulfat-,Soda-und Hydrosulfidkochungen von Espenholz. Enkvist Terje, Alfredsson Bo), Svensk papperstidn., 1954, **57**, № 5, 159—161 (нем.; рез. швед., англ.)

Сравнение сульфатных, натронных варок осины и варок с применением гидросульфидов (pH7) с аналогичными варками ели (РЖХим, 1955, 22617 и Tappi, 1949, **32**, 241) показало, что растворимость лигнина осины больше, чем лигнина ели. Осиновая древесина почти полностью делигнифицировалась при сульфатных варках при 140° и 5 час. Сернистые соединения варочной жидкости одинаково благоприятно действуют на лиственную и хвойную древесину. В варках осины и ели с применением гидросульфида содержание S в полученных тиолигнинах одинаково, содержание метоксилов в тиолигнине осины несколько выше. М. Н.

27344. Варка сульфатной целлюлозы из лиственницы. Ильин Н. А., Бум. пром-сть 1955, № 11, 24.

Варки производились по режимам: заварка 3 часа и 2 часа 30 мин.; варка 1 час и 45 мин. Состав щелока в *г/л* изменялся: NaOH 91,2—88,0, Na_2S 24,9—17,9; Na_2CO_3 16,9—11,6. Расход активной щелочи Na_2O на 1 *т* целлюлозы 288. Механич. показатели целлюлозы из лиственницы во всех варках оказались ниже,

чем из еловой древесины. Применение возможно в качестве добавки к еловой целлюлозе. А. Х.

27345. **Высокий выход массы, получаемый при холодном щелочном способе из некоторых пород древесины. Браун, Мак-Говерн** (High-yield cold soda pulps and products from several woods. Brown K. J., McGovern J. N.), Paper Industry, 1953, **35**, № 1, 66—69 (англ.)

27346. **Гидротропные способствующие растворению вещества. I. Варка древесины с водным раствором натриевой соли ксилолсульфокислоты. Кунуги, Утида** (溶化作用の研究。第1報。キシレンスルホン酸ソーダ水溶液による木材の蒸解。功刀泰碩，内田和子), 工業學雑誌, Когё кагаку дзасси, Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1953, **56**, № 8, 634—636 (япон).

Опилки буковой древесины обрабатывают в автоклаве 10-кратным кол-вом (к весу опилок) 5—4%-ных р-ров Na-соли ксилолсульфокислоты (I) при 150—180° в течение 4—10 час.; в полученном продукте определяют содержание холоцеллюлозы, α-целлюлозы, лигнина (II) и пентозанов (III). Растворимость II в этих р-рах заметно возрастает с увеличением конц-ии I выше 20%. При обработке опилок 35%-ным р-ром I и 150—160°, в течение 5—6 час. выход сырой целлюлозы 48—50%. Разделение II и III легко осуществляется посредством разбавления варочного р-ра до 5%-ной конц-ии; растворимость II и III в 5%-ном р-ре I равняется 0 и 1,2%, соответственно. Л. М.

27347. **Является ли соломенная целлюлоза наполнителем? Шёнберг** (Is straw pulp a filler? Schönberg E.), World's Paper Trade Rev., 1955, **143**, № 4, 297—298, 300, 302, 304, 309—310, 312, 314, 316 (англ.)

Проводится точка зрения, что соломенная целлюлоза (СЦ), приготовленная по способу Целдекор — Помилио, является полноценным материалом для производства определенных сортов бумаги, а не наполнителем. Даны обоснования такой точки зрения (определены размеры волокна СЦ, исследованы их распределение, структура бумаг из СЦ и сульфитной целлюлозы и их прочность). Е. К.

27348. **Производственные отбелки целлюлозы с забуфериванием отбельных растворов. Флис И. Е., Перльштейн Е. Я.**, Тр. Ленингр. технол. ин-та им. В. М. Молотова, 1955, № 3, 30—38

Доказана возможность замены известью дефицитного и более дорогого едкого натра, применявшегося в качестве буфера при отбелке вискозной целлюлозы солями хлорноватистой к-ты. Режим отбелки при этом практически не меняется, так же как механич. и хим. показатели получаемой целлюлозы (содержание α-целлюлозы и золы, сорность, вязкость медноаммиачных р-ров, белизна). Н. С.

27349. **Вискозная целлюлоза из древесины твердых пород. II. Пентозаны в буковой целлюлозе. Асаока, Кудо** (濶葉樹人絹パルプに關する研究。第2報．橅パルプのペントザンについて．淺岡宏，工藤耕一), 工業化學雑誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sew., 1953, **56**, № 6, 455—457 (япон.)

Буковая целлюлоза (БЦ), содержащая приблизительно до 6,56% пентозанов (I), очищалась путем многоступенчатого процесса действием Cl_2, щелочи, а затем Cl_2 при т-ре ~20° и щелочи при 85—90°, NaOCl при 35°. Содержание I в очищ. БЦ уменьшалось до 3,84%. При изучении свойств вискозы, приготовленной из БЦ, установлено, что наличие I оказывает влияние на вязкость вискозы. Описанный выше способ очистки дает БЦ, пригодную для получения вискозы. Л. М.

27350. **Целлюлоза с высоким содержанием α-целлюлозы. Арисава** (高αパルプについて．有澤幸夫), 化學と工業, Кагаку то когё, Chem. and Chem. Ind., 1953, **6**, № 12, 637—646 (япон.)

Обзор. Библ. 45 назв. Л. М.

27351. **О щелочном расщеплении полисахаридов. Сообщение I. Расщепление хлопковой гидроцеллюлозы. Рихценхайн, Линдгрен, Абрахамссон, Хольмберг** (Über den alkalischen Abbau von Polysacchariden. I. Mitteil: Abbau von Baumwollhydrocellulose. Richtzenhain Hermann, Lindgren Bengt O., Abrahamsson Birgitta, Holmberg Kerstin), Svensk papperstidn., 1954, **57**, № 10, 363—366 (нем.; рез. англ., швед.)

Изучалось расщепление хлопковых гидроцеллюлоз, имеющих степень полимеризации 130—3000 под действием 0,5 н. NaOH при 100°. Предполагается, что неполнота расщепления гидроцеллюлозы связана с построением молекул из упорядоченных и менее упорядоченных цепей. В. В.

27352. **О щелочном расщеплении полисахаридов. Сообщение II. Расщепление гемицеллюлозы. Рихценхайн, Абрахамссон** (Über den alkalischen Abbau von Polysacchariden. II. Mitteil: Abbau von Hemicellulose. Richtzenhain Hermann, Abrahamsson Birgitta), Svensk papperstidn., 1954, **57**, № 15, 538—541 (нем.; рез. англ., швед.)

Приведены результаты опытов по щел. расщеплению под действием 1,0 н. NaOH при 100° β-и γ-целлюлоз из жесткой сульфитной еловой целлюлозы, гемицеллюлоз, выделенных из хлоритной еловой холоцеллюлозы и ксилана из древесины бука. В. В.

27353. **Фракционированное осаждение как метод определения полидисперсности целлюлоз с высоким молекулярным весом. Таймелл** (Fractional precipitation as a method for estimating the chain-length distribution of high-molecular weight celluloses. Timell T. E.), Svensk papperstidn., 1955, **58**, № 1, 1—9 (англ.; рез. нем., швед.)

Изучена возможность определения полидисперсности целлюлоз с высоким молекулярным весом (необработанное волокно рами) путем фракционного осаждения азотнокислых эфиров целлюлозы (I) водой из ацетоновых р-ров. Степень полимеризации определена по вязкости, экстраполированной к нулевой конц-ии. Два опыта проведены путем однократного фракционирования I на 12 фракций, в третьем опыте фракционирование было повторено 3—4 раза и всего получено 168 фракций; в 4 опыте после двукратного осаждения получено 35 фракций. Условия фракционирования: к р-ру 1,5 *г* I в 1500 *мл* ацетона добавлялся 50%-ный водн. ацетон при 25° при сильном размешивании до появления опалесценции, затем р-р нагревался до 35° и вновь охлаждался до 25°. После отделения осадка снова добавляли водн. р-р ацетона и осаждали следующие фракции. Несмотря на тщательную стабилизацию I постепенно окисляются в р-ре ацетона; поэтому фракционирование следует проводить возможно быстро. Колебания в содержании азота в отдельных фракциях высокоэтерифицированного препарата I (N — 13,64—13,79%) были незначительны. Даже после четырех повторных фракционирований фракции обладали очень значительной полидисперсностью. Неустойчивость I в ацетоновых р-рах и необходимость повторного фракционирования затрудняет исследование высокомолекулярных препаратов целлюлоз при помощи описанного метода. Е. К.

27354. **Исследование состава мути в растворах ацетатов целлюлозы, изготовленных из древесной целлюлозы. Брадуэй** (An investigation of haze in cellulose acetates made from wood pulps. Bradway Keith E.), Tappi, 1954, **37**, № 10, 440—446 (англ.)

Вещества, обусловливающие мутность ацетоновых р-ров ацетилцеллюлозы (I), были выделены из трех препаратов I из древесной целлюлозы и одного из хлопкового пуха центрифугированием и ультрацентрифугированием из 4%-ных ацетоновых р-ров I с последующим фракционированным переосаждением из ацетонового р-ра бензолом. Физ. исследования различных фракций этих веществ в электронном микроскопе показали, что грубая муть состоит из волокон, а тонкая из аморфных частичек. Вещества, выделенные из I, используемых в производственных условиях, имели низкое содержание ацетильных групп, в мути, выделенной из лабор. образца, степень этерификации была не ниже, чем в исходном продукте. Эти вещества растворялись только в HCOOH. Грубая муть, выделенная из лабор. образца ацетата целлюлозы, содержала 94% глюкозы, 6% маннозы и 1% ксилозы. Предполагается, что сильно диспергированная муть могла состоять из маннана и ксилана. Обнаружено присутствие в фракциях этого препарата небольшого кол-ва уроновых к-т, золы и связанных сульфатов. Путем повторного ацетилирования не удалось получить прозрачный р-р этих препаратов. Прозрачный р-р был получен после предварительного удаления маннана и ксилана и повторного ацетилирования. Продукты ацетолиза тонкой мути, выделенной из лабор. образца, были проэкстрагированы $CHCl_3$ с добавлением C_2H_5OH. Получены две фракции. После омыления нерастворимой фракции CH_3ONa, методом хроматографии на бумаге установлено наличие в ней целлобиозы. В результате повторного ацетолиза нерастворимой фракции и омыления CH_3ONa наряду с целлобиозой найдена глюкозидо-манноза, что указывает, что ангидрид маннозы образует смешанную молекулу с ангидридом глюкозы. А. С.

27355. **Растворимость и степень полимеризации ацетата целлюлозы в процессе ацетилирования и гидролиза. Часть II. Целлюлоза из индийского хлопка со средней длиной волокна. Часть III. Целлюлоза из длинноволокнистого египетского хлопка. Чоудхури, Палит** (Solubility and degree of polymerization of cellulose acetate during acetylation and hydrolysis. Part II. Cellulose from medium staple Indian cotton. Part III. Cellulose from long staple Egyptian cotton. Choudhury Pijush Kanti, Palit Santi R.), J. Scient. and Industr. Res., 1953, **12**, № 4, 134—137, 138—141 (англ.)

Исследован процесс ацетилирования и гидролиза α-целлюлозы, полученной из индийского хлопка (длина волокна 23 *мм* и 35 *мм*), и приведены результаты этого исследования. Часть I см. J. Sci. industr. Res. 1951, **10B**, 110—117. А. Я.

27356. **Влияние лигнина, углеводов и смол на окраску ацетилцеллюлозы. Николайсен, Боргин** (The importance of lignin, carbohydrates and resins for the discoloration of cellulose acetate. Nicolaysen V. B., Borgin Karl), Norsk skogind., 1953, **7**, № 5, 134—142 (англ.; рез. норв.)

С помощью УФ-спектроскопии показано, что желтоватая окраска ацетилцеллюлозы (I) зависит в основном от наличия лигнина, продуктов деструкции целлюлозы, гемицеллюлозы и других углеводов, смол и смолоподобных продуктов. Окраска I возрастает почти пропорционально содержанию лигнина в I и содержанию смол в исходной целлюлозе, так как смолы не удаляются из целлюлозы при ацетилировании. Строение продуктов деструкции целлюлозы неизвестно, но в их состав входят фурфурол и 5-гидроксиметилфурфурол. А. П.

27357. **Фракционирование нитратов целлюлозы по степени этерификации. Смит** (Fractionation of nitrocelluloses according to the degree of substitution. Smith Tore H.), Norsk skogind., 1954, **8**, № 11, 402—407 (англ.; рез. норв., франц.)

Разработан метод фракционирования нитратов целлюлозы (I) по степени этерификации (СЭ) путем экстракции их смесью этанола с ацетоном. 10 *г* I встряхивают с 200 *мл* 95%-ного C_2H_5OH в течение 4 час. Нерастворившийся остаток отделяют центрифугированием и промывают небольшим кол-вом C_2H_5OH. После частичной отгонки р-рителя в вакууме к р-ру добавляют воду и остаток выпаривают при действии ИК-лучей в токе воздуха. Следующую обработку нерастворившегося препарата проводят смесью из 198 *мл* C_2H_5OH и 2 *мл* CH_3COCH_3. Дальнейшее фракционирование продолжают при увеличении содержания CH_3COCH_3 в смеси р-рителя для каждой обработки на 1% по объему. Методом фракционированного растворения из нитратов хлопковой и древесной целлюлозы с содержанием 11,5—12,5% N были выделены фракции с возрастающим содержанием N. При фракционировании смеси высокомолекулярного I низкой СЭ и низкомолекулярного I более высокой СЭ, фракционирование происходит по СЭ независимо от степени полимеризации. Технич. нитраты целлюлозы, полученные из древесной целлюлозы, более гетерогенны по СЭ, чем нитраты из хлопкового пуха. А. С.

27358. **К вопросу получения непредельных эфиров целлюлозы. Симонова Н. И.**, Тр. Ленингр. ин-та киноинж., 1955, № 3, 244—247

При взаимодействии алкалицеллюлозы с 1,3-дихлорбутеном-2 получены эфиры со степенью замещения 1,3—3 на элементарное звено целлюлозы, хорошо растворимые в органич. р-рителях. Триэфир целлюлозы после испарения р-рителя образует на стекле прочную пленку. А. Х.

27359. **Карбоксиметилцеллюлоза в текстильной промышленности. Маури** (La carboximetilcelulosa en la química textil. Mauri Luis), JON, 1954, **14**, № 156, 406—413 (исп.)

Обзор. Библ. 25 назв. Г. К.

27360. **Изучение карбоксиметилцеллюлоз. III. Действие холодных, концентрированных растворов серной кислоты на карбоксиметилцеллюлозы. IV. Фракционирование как метод изучения однородности карбоксиметилцеллюлоз. Таймелл** (Studies on carboxymethylcelluloses. III. The action of cold, concentrated sulfuric acid solutions on carboxymethylcelluloses. IV. Fractionation as a method for studying the uniformity of carboxymethylcelluloses. Timell T. E.), Svensk papperstidn., 1953, **56**, № 7, 245—250; № 9, 311—323 (англ.)

Начало см. Svensk papperstidn., 1952, 55, 649, 700 А. П.

27361. **Изучение физико-химических свойств высокомолекулярных электролитов. I. Некоторые свойства карбоксиметилцеллюлозы. Собуэ, Табата** (高分子電解質に關する物理化學的研究. 第1報. 纖維素グリコール酸の二,三の性質について. 祖父江寛, 田畑米穂), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1953, **56**, № 8, 638—640 (япон.)

Изучалась связь между вязкостью и величиной pH, степенью диссоциации и константой диссоциации карбоксиметилцеллюлозы и альгиновой к-ты. На основании зависимости степени диссоциации от pH среды предполагается существование внутримолекулярных водородных связей, что подтверждается ИК-спектрами поглощения. Л. М.

27362. **Исследования этилцеллюлозы. VI. Улучшение однородности этилирования в водном р-ре органического основания. Ногути, Какураи** (エチル纖維素の研究. 第6報. 有機鹽基を用いた場合のエチル化の均一性の向上. 野口達彌, 加倉井敏夫), 工業化

學雑誌, Korē kагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1953, 56, № 9, 692—694 (япон.)

Вискозный искусств. шелк (степень полимеризации 344) обрабатывался C_2H_5Br или $(C_2H_5)_2SO_4$ в 2,73 н. водн. р-ре $C_6H_5CH_2NCH_3OH$ при 20° в течение 65—480 мин. В обработанном таким образом материале определялось содержание C_2H_5O, растворимость его в воде, этиловом спирте, бензоле. Л. М.

27363. К вопросу об использовании отработанных сульфитных щелоков целлюлозного производства. К л е й н е р т (Beitrag zur stofflichen Verwertung der Sulfitablaugen der Zellstoff-Fabrikation. K l e i n e r t T h e o d o r), Das Papier, 1953, 7, № 5/6, 82—87 (нем.)

Разработан способ получения удобрений из отработанных сульфитных щелоков. А. Х.

27364. Номограмма для вязкости натронного отработанного щелока. Д е й в и с (Nomograph for viscosity of soda waste liquor. D a v i s D. S.), Paper Ind., 1955, 37, № 2, 157 (англ.)

Предложена номограмма, связывающая вязкость, процентное содержание сухого в-ва и т-ру щелока. М. Н.

27365. Использование побочных продуктов в целлюлозной промышленности. I. Гидроперекись *n*-цимола. С о б у э, Ф у к у х а р а (パルプ副産物利用に関する研究. 第1報 シメンハイドロパーオキサイドについて. 秩父江寛, 藤原鎮雄), 工業化學雑誌, Korē kагаку дзасси J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1954, 57, № 9, 693—694 (япон).

Очищенный *n*-цимол, полученный из щелоков при варке целлюлозы из древесины красной сосны, окислялся воздухом при 85° и pH 8,8—9,2 в различные промежутки времени (до 110 час.) на рассеянном свете в присутствии равных кол-в H_2O, 0,05% стеарата натрия, 0,3% перекиси бензоила и 2% $NaHCO_3$. Из масляного слоя действием 25%-ного р-ра NaOH выделялось белое кристаллич. в-во, которое промывалось петр. эфиром, сушилось в вакууме и обрабатывалось в воде CO_2. Извлеченная гидроперекись цимола промывалась водой и перегонялась в вакууме. Полученный продукт (степень чистоты 98,5%) имел т. кип. 61—65°/0,001—0,0001 *мм*, d_4^{25} 1,0298, n_D^{25} 1,5239. Л. М.

27366. Использование тонкомера и лесопильных отходов в целлюлозном производстве. А р в е (Användning av klenvirke och sågverksavfall inom cellulosaindustrien. A r v e N.), Svenska skogsvårdsforen. tidskr., 1955, 53, № 2, 147—154 (швед.)

Опыты по использованию тонкомера и отходов лесопиления показали, что из тонкомера соснового древостоя получается бумага, не отличающаяся по прочности от бумаги из нормального баланса, а бумага из елового древостоя — более прочная. Содержание чистой древесины в тонкомере меньше, чем в обычном балансе, а подготовка его к варке значительно дороже. Щепу из тонкомера примешивают к щепе, полученной из нормального баланса, в кол-ве 20%. Лесные отходы при использовании в целлюлознобумажном произ-ве должны тщательно освобождаться от коры. Они примешиваются к нормальной щепе в кол-ве 1/3. М. Н.

27367. Применение насадочных скрубберов для очистки газов от известково-обжигательных печей. М о к р и д ж (The use of peabody scrubbers on lime kiln stack gases. M o c k r i d g e P. G.), Tappi, 1955, 38, № 4, 255—256 (англ.)

Для мокрой очистки газов известково-обжигательных печей наиболее пригодны скрубберы (С). Для установки производительностью 10 *т/час* извести С имеет диам. 3 *м* и высоту 6,7 *м*. Горячий газ из печи поступает в нагнетательную камеру, а оттуда через отверстие в С, где орошается спрысковой водой, при этом крупные частицы пыли отделяются от газа. Далее газ смешивается с водой при проходе через диафрагму, частички пыли увлажняются и агломерируются. Для окончательной очистки газ разбивается на мелкие струйки и с большой скоростью проходит через перфорированную плиту с большим числом мелких отверстий ~6500 на 1 $м^2$. Выходя из отверстий, газ ударяется об отражательные насадки, частицы пыли прилипают к ним и смываются водой; очищ. от пыли газ проходит через слой воды, сепаратор и направляется вентилятором в атмосферу. Вода под давл. ~1 *ат* поступает в С сверху и удаляется из его нижней части. С задерживает ~97% всей пыли, содержащейся в газах. С. И.

27368. Уровнемер и его применение. Б о н д а р е н к о С. С., Бум. пром-сть, 1955, № 11, 23

Описана конструкция уровнемера, изготовленного из винипласта. Помимо основного назначения (измерение кол-ва к-ты, закачиваемой в варочный котел), он может быть приспособлен для измерения массы в массных бассейнах и для герметически закрытых баков с крепкой к-той. А. Х.

27369. Сравнительное исследование методов определения степени полимеризации деструктированных препаратов регенерированной целлюлозы. Ш м и д т, М а н е г о л ь д (Vergleichende Untersuchung von Methoden der DP-Zahl-Bestimmung an geschädigten Regeneratzellulosen. S c h m i d t W o l f g a n g, M a n e g o l d E r i c h), Textil-und Faserstofftechnik, 1953, 3, № 2, 85—86 (нем.)

Степень полимеризации (СП) препаратов деструктированной регенерированной целлюлозы определена тремя методами: 1) по вязкости ацетоновых р-ров нитратов целлюлозы, 2) по вязкости Cu-NH_3-р-ров целлюлозы и 3) по серебряному числу. Первые два метода дают относительно совпадающие результаты, по третьему методу получаются повышенные результаты. Применение второго метода ограничено, так как растворимость регенерированной целлюлозы с СП>800 в медноаммиачном р-ре уменьшается. В качестве стандартного метода определения СП авторы рекомендуют разработанный ими первый метод. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1953, 5750. П. Ч.

27370. Определение небольших количеств карбоксильных групп в целлюлозных материалах посредством реактива Шварценбаха. С о б у э, О к у б о, К а н н а м и (Schwarzenbach の試薬による纖維素試料中の微量のカルボキシル基定量法. 秩父江寛, 大久保正道, 神南晴一), 工業化學雑誌, Korē kагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1954, 57, № 3, 247—249 (япон.)

1 *г* целлюлозы промывают 10—15 мин. 0,1 н. HCl, затем дистилл. водой и обрабатывают стандартным р-ром (приблизительно 0,35 миллинормального) $Ca(CH_3COO)_2$. Конц-ия Ca^{2+} определялась титрованием 0,1%-ным р-ром Na-этилендиаминтетраацетата. Результаты определения CO_2H данным методом совпадают с результатами, полученными при обычном методе определения карбоксильных групп. Л. М.

27371. Значение гемицеллюлоз в бумажном производстве. Ю р е ч и ч (The role of hemicelluloses in papermaking. J u r e c i c A n t o n), South. Pulp and Paper Manufacturer, 1955, 18, № 7, 80, 82, 89 (англ.)

Рассматривается вопрос о роли гемицеллюлоз при подготовке волокнистого материала и получении бумаги. М. Н.

27372. Применение проклейки монтан-воском в бумажной промышленности и способы проклейки. Х е к к е р (Die Montanwachsleimung in der Papier industrie Anwendungsmöglichkeiten und Verfahrens-

weise. Haecker G.), Wochenbl. Papierfabr., 1954, **82**, № 17, 693—695 (нем.)

Отмечено широкое применение проклейки бумаги и картона монтан-воском и описан способ проклейки. Готовый клей (конц-ия 1%) добавляется в роллы, при нейтр. или лучше при pH массы 7—7,5, что достигается небольшой добавкой кальцинированной соды. Осаждение монтан-воска на волокно осуществляется добавлением $Al_2(SO_4)_3$ до pH массы 4,0—4,5. Бумага, проклеенная монтан-воском, устойчива против старения, улучшаются ее печатные свойства. Фирменное название монтан-воска, изготовляемого фирмой F. Schacht K. G., «Montacoll». М. Б.

27373. Сушка бумаги при помощи излучения от газовых горелок. Куснерус, Молман (Drying converted paper products with radiant gas burners. Kusnerus James L., Moehlman Richard E.), Paper Ind., 1954, **35**, № 12, 1314—1317 (англ.)

Приведены условия и результаты опытов по сушке крафтбумаги, однослойной и двухслойной с асфальтовым покрытием, излучением от газовых горелок. Перечислены факторы, влияющие на интенсивность процесса сушки. М. Б.

27374. Обрывы бумаги на бумагоделательной машине и их предупреждение. Иванов С. Н., Бум. пром-сть, 1955, № 9, 21—22

Рассмотрены причины обрывов на бумагоделательной машине (скопление сгустков массы, слизи, попадание на сетку и в мокрое полотно бумаги посторонних предметов; неисправное состояние одежды машины, нарушение режима обезвоживания в сеточной и прессовой части машины; неправильное натяжение бумажной ленты и неисправное состояние привода бумагоделательной машины; неисправное состояние сушильных сукон; плохой залив на сетке) и возможные меры их предпреждения. С. И.

27375. Новая схема подачи каолиновой суспензии. Солодин Э. М., Бунин Г. Я., Бум. пром-сть, 1955, № 9, 23

По новой схеме каолиновая суспензия (КС) последовательно из 2-х бассейнов самотеком периодически поступает в промежуточный мерник, снабженный сетчатым фильтром; отсюда она направляется в мерник, находящийся над машинным бассейном. В мерник подается оборотная вода от бумагоделательной машины для поддержания требуемой конц-ии КС. Подача КС в поток бумажной массы, направляемой на бумагоделательную машину, производится с помощью черпального колеса и достаточно точно регулируется передвижной перегородкой в приемном ящике. При новом методе подачи КС в массу устраняются колебания в зольности бумаги. С. И.

27376. Усовершенствование процесса сушки целлюлозы и бумаги. Соломко В. С., Бум. пром-сть, 1955, № 9, 18—21

Открытая сушильная часть целлюлозного пресспата заключена в закрытый шкаф, под сушильные цилиндры подведен воздух, подогретый до 80—85°, тепло отходящего воздуха после теплообменников использовано для подогрева воды. Дополнительно установлен сушильный шкаф с самостоятельной вентиляцией. Повышена также сухость целлюлозы перед сушкой до 44—46% путем подогрева бумажного полотна до 60° в зоне отсасывающих ящиков горячей водой от теплоуловительной установки. Усилена работа обезвоживающего оборудования пресспатов. На пресспате № 2 т-ра воздуха, поступающего в нижние зоны шкафа, увеличена с 65 до 85—90°. Осуществляется новая схема отвода и использования конденсата. С. И.

27377. Размол отходов целлюлозно-бумажного производства для газетной бумаги. Уэтмор (Refining of mill wastes for newsprint. Wetmore R. T.), Pulp and Paper Mag. Canada, 1954, **55**, № 3, 175—178 (англ.)

Центральная установка (ЦУ) для размола отходов состоит из двух дисковых рафинеров Бауера № 407 мощностью по 300 *л. с.* каждый и одной мельницы Нобль-Вуда мощностью 600 *л. с.*, работающих параллельно при низкой конц-ии 1—2,2%. Отходы целлюлозного з-да, предварительно подмолотые там на рафинере Бауера, подаются на ЦУ, где они окончательно размалываются, разбавляются оборотной водой и пропускаются через сортировку Ватерус. Отсортированное волокно присоединяется к потоку древесной массы, идущей для произ-ва газетной бумаги, а отходы возвращаются для домола на ЦУ. На размол 1 *т* отходов расходуется 50 *л. с.* Полученная масса отличается длинным волокном и содержит мало мелочи. По своим свойствам, прочности она даже превосходит древесную массу первого сорта, отличаясь большей садкостью по сравнению с последней, но хуже по цвету. С. И.

27378. Прозрачные и жиронепроницаемые бумаги. Куаттрокки (Glassine and greaseproof papers. Quattrocchi S. J.), Canad. Pulp and Paper Ind., 1955, **8**, № 8, 48—49, 53 (англ.)

В настоящее время при произ-ве прозрачной и жиронепроницаемой бумаги, сульфитную, сульфатную целлюлозу и полуцеллюлозу не подвергают высокому размолу, но применяют различные добавки, сообщающие бумаге необходимые свойства. Многие виды прозрачных бумаг приготовляют путем проклейки готовой бумаги на клеильных прессах или в массе крахмалом. Однако эти бумаги, прочные на раздир, не пригодны для печати и термоизоляционных покрытий. Для улучшения жиронепроницаемости применяют альгинаты. Заданные в кол-ве в 10 раз меньшем, чем крахмал, они дают такие же результаты по жиронепроницаемости. Для сообщения бумаге мягкости, гибкости, прозрачности и других свойств применяют различные пластификаторы: смесь мочевины и комплексного соединения мочевины с азотнокислым натром, гликоли и их производные, глицерин, инвертированный сахар, кукурузная патока и некоторые другие. В качестве наполнителей при произ-ве матовых бумаг этого типа применяют титановые пигменты. Такие бумаги обладают прекрасными печатными свойствами. Для увеличения сопротивления бумаги проникновению масел, жиров и паров воды они покрываются восковой и парафиновой эмульсией (из воска с высокой т. пл., полиэтиленов). Предотвращение роста плесени в бумагах этого типа, применяющихся для упаковки, в особенности пищевых продуктов, достигается введением спец. добавок. Некоторые марки прозрачных и жиронепроницаемых бумаг обрабатываются смолами для придания им прочности во влажном состоянии. Применяются также эмульсии квилона и силикона для придания этим бумагам спец. свойств. В частности, бумаги, применяющиеся в кондитерской пром-сти (обкладки противиней), делаются с добавкой квилона, который делает бумагу менее ломкой при высоких т-рах. Применение жиронепроницаемых и прозрачных бумаг чрезвычайно разнообразно (пищевая пром-сть, торговля, электропромышленность и другие отрасли). Очень часто эти бумаги комбинируют с фольгой и прозрачными пленками, изготовляя двух- и трехслойные бумаги. С. И.

27379. О светопрочности обойных красок. Баудер Н. Р., Конторова С. А., Бум пром-сть, 1955, № 11, 24—25.

Рекомендуются для произ-ва обоев красочные лаки основных красителей на субстрате зеленой глины, полученные с помощью адсорбции из водн. р-ров и обладающие довольно хорошей светопрочностью. А. Х.

27380. **Испытание окорочной установки Карлстрёма.** **Брехт, Ботт, Венц** (Untersuchung einer Karlström Entrindungsanlage. Brecht Walter, Bott Rudolf, Wenz Martin), Papier, 1954, **8**, № 7/8, 120—128 (нем.; рез. англ., франц.)

В установке Карлстрёма неокоренный баланс загружается в пропарочную камеру емк. на 130 *м*³ древесины, подвергается в течение 1,5 часов предварительному подогреву спрысками теплой воды; затем баланс нагревается паром в 3 *ати* до 95°, выдерживается при этой т-ре 9—10 час.; охлаждается в течение 1,5 час. через спрыски холодной водой и поступает на цепной транспортер, где кора смывается струей воды, выходящей из ствола под давл. в 17 *ати*. Потеря древесины составляет <0,1% при хорошей чистоте окоренной древесины. Содержание смолы в целлюлозе из окоренной по описываемому способу древесины вдвое меньше, чем в целлюлозе, полученной из древесины ножевой окорки, но белизна несколько ниже. М. Н.

27381. **Из опыта эксплуатации дефибрерных камней.** **Финк М. М., Пенягин Ю. И.,** Бум. пром-сть, 1955, № 9, 23—24

Устранение эксцентричности нового дефибрерного камня выполняется на специально сконструированном для этой цели станке. Камень вращается от электродвигателя мощностью 9 *квт* через редуктор со скоростью 26 об/мин. Обточка камня производится с помощью шарошки, установленной на подвижном суппорте. Передвижение шарошки производится от электродвигателя мощностью 1,5 *квт*. Прижим ручной. Для устранения вредных термич. напряжений на дефибрерах установлен спец. привод, для вращения камней на холостом ходу со скоростью 15 об/мин.; при этом камень орошается теплой оборотной водой 55—65°. С. И.

27382. **Технологическая характеристика гидроклона.** **Волков, Голубев** (Přispěvek k technologické charakteristice hudroklonu. Volkov L. E., Goluběv A. J.), Papír a celulosa, 1955, **10**, №7, 127—129 (чеш.)

См. РЖХим, 1956, 14571.

27383. **О гидроклонах и вихревых очистителях.** **Фридман Г. А., Андриевская Т. М.,** Бум. пром-сть, 1955, № 11, 25

27384. **Удаление воздуха из бумажной массы, поступающей на машину.** **Хьюсон** («Air removal» from paper machine stock. Hughson Geoffrey D.), Tappi, 1954, **37**, № 5, 162 A—164A (англ.)

Описываются аппараты для удаления воздуха из бумажной массы, поступающей на бумагоделательные машины, и их использование при выработке различных сортов бумаги. Оборудование такого типа (деаэраторы, декулаторы) устанавливается обычно между сортировкой Берда и напорным ящиком машины. Перечислены преимущества, достигаемые удалением воздуха из массы. М. Б.

27385. **Контрольно-измерительная аппаратура в целлюлозно-бумажной промышленности.** **Скрайвенс** (Instrumentation in the pulp and paper industry. Scrivens Donald B.), Paper Mill News, 1953, **76**, № 42, 49—50, 52—54, 142 (англ.)

Рассматривается организация контроля произ-ва древесной массы, целлюлозы (сульфитной, сульфатной, натронной) и полуцеллюлозы, отбелки, консистенции массы и работы бумагоделательной машины. Т. Ф.

27386. **Установка микрометров на форматных валах папочных машин.** **Раздрогов М. Н.,** Бум. пром-сть, 1955, № 11, 23—24

Для облегчения контроля за толщиной листов картона предлагается установить на форматном валу папочной машины обычные микрометры с циферблатом диам. 300 *мм* и точностью измерения до 0,1 *мм*. Приведена схема установки. А. Х.

27387. **Сравнительные определения времени обезвоживания на приборе TAPPI-SFMC и по другим методам.** **Хейг** (A comparison of the TAPPI-SFMC drainage time test procedure with other methods. Haig David R. P.), Tappi, 1955, **38**, № 1, 35—38 (англ.)

Прибор TAPPI-SFMC для определения скорости обезвоживания садкой массы испытывался одновременно с Британской листоотливной машиной, описанной в T221m-50, и модифицированным прибором Грина. Сравнительные испытания показали преимущества нового прибора; он требует меньше массы для анализа, массная суспензия хорошо видима при испытании, сам прибор более чувствителен и конец испытания хорошо контролируется. Установлено, что на показания прибора оказывают влияние pH среды и т-ра массы. Скорость обезвоживания повышается с увеличением т-ры и с понижением pH массы. Прибор применим для контроля в произ-ве изоляционных картонов. С. И.

27388. **Проникновение жидкостей в бумагу.** **Толленар** (Penetration von Flüssigkeiten in Papier. Tollenaar A.), Schweiz. Arch. angew. Wiss. und Techn., 1955, **21**, № 3, 82—84 (нем.)

27389. **Маслостойкость бумаги.** **Арнольд** (The oil resistance characteristic of paper. Arnold D. A.), Paper and Print., 1955, **28**, № 2, 224, 227 (англ.)

Описан метод и прибор для определения относительной маслостойкости любой бумаги. Сущность метода заключается в том, что капелька масла из капельной воронки падает на поверхность латунного шарика, скатывающегося по наклонной пластине, на которой помещен образец бумаги. Отмечается время от момента появления отпечатка масла на бумаге до исчезновения блеска (на 75%) масляной пленки. Для маслостойкой бумаги это время составляет 60 сек. Б. Б.

27390 Д. **Применение свежего осмола в лесохимической промышленности.** **Медников Ф. А.** Автореф. дисс. докт. техн. н., Ленингр. лесотехн., акад., Л., 1955

27391 Д. **Сравнительное изучение окислительных превращений пектиновых веществ, целлюлозы и их структурных единиц.** **Маят Н. С.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т орган. химии АН СССР, М., 1955

27392 П. **Обработка пека.** **Кемпбелл** (Treatment of pitch. Campbell Oliver F.) [Sinclair Refining Co.]. Пат. США 2652594, 22.09.53

Способ обработки пека заключается в одновременном охлаждении и затвердевании горячего жидкого пека в контакте с охлаждающей водой и его раздроблении. Вода должна иметь т-ру выше т-ры затвердевания пека, но ниже т-ры, при которой ее уд. вес становится одинаков с уд. весом пека. Скорость потока охлаждающей воды должна поддерживать турбулентное движение в месте ввода пека и обеспечить перемещение отвержденных кусков пека к сборнику. Дана аппаратурная схема установки. Л. М.

27393 П. **Способ консервирования древесины и предлагаемые для этой цели средства.** **Хейзель, Леман, Хюттель** (Sätt att konservera trä samt härför avsett medel. Heisel P., Lehmann R., Hüttel R.). Швед. пат. 140021, 21.04.53

Для указанной цели применяют хлорированные алифатич. или гидроароматич. углеводороды, содержащие >5, предпочтительно 10—20 атомов С, и хлора ≥30, предпочтительно 40%, или же смеси этих в-в, или смеси их с другими в-вами. Э. Н.

27394 П. **Способ производства волокна для волокнистых плит** (Procédé de fabrication de fibres naturelle,

pour panneaux fibreux) [A. B. I. Azienda Brevetti Industriali]. Франц. пат. 1025041, 9.04. 53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 25, 5658 (нем.)]

Сучья, листья, стебли, стволы пальм или других пород древесины и (или) однолетних растений разрезают на куски длиною ≤100 *мм* и размалывают при набухании в воде при т-ре ≥95°. Полученную массу прессуют, напр., в волокнистые плиты. В. В.

27395 П. Получение целлюлозы из сырья, содержащего целлюлозу. Кроупа, Скарк (Sätt vid utvinning av cellulosa ur cellulosahaltiga utgångsmaterial. Kroupa R., Skark L.) [Phrix-Werke A.-G.]. Швед. пат. 148368, 4.01.55

Способ, осуществляемый с помощью кислотного предгидролиза и щел. варки характеризуется тем, что как кислотный предгидролиз, так и щел. варка измельченного сырья, пропитанного соответствующими жидкостями при т-ре ~100° (1 ч. сухого материала на 3,3—4 ч. жидкости) производится в течение 5—15 мин. при т-ре > 155° и соответствующем давлении. М. Н.

27396 П. Способы разложения отработанного сульфитного щелока (Framgangsmåter of oppslutting av sulfitavlut) [Inventa A.-G. für Forschung und Patentverwertung]. Норв. пат. 83465, 12.04.54

Сульфитный отработанный щелок обрабатывается в токе водорода при 250°, давл. 300 *ат* и в присутствии водорастворимого тиомолибдата аммония в качестве катализатора. При применении в качестве катализатора тиовольфрамата аммония т-ра и давление соответственно 280° и 400 *ат*. Полученный продукт после разгонки дает маслянистые в-ва, состоящие из фенолов, основным компонентом водн. фракции является пирокатехин. Газы, выделяющиеся в процессе обработки щелока, могут вновь использоваться для регенерации катализаторов. М. Н.

27397 П. Способ извлечения диметилсульфида и метилмеркаптана при варке сульфатной целлюлозы. Бергстрем (Sätt att utvinna dimetylsulfid och metylmerkaptan vid sulfatcellulosakokning. Bergström H. O. V.). Швед. пат. 148729, 8.02.55 (швед.)

Сдувочные газы из варочных котлов конденсируют, а неконденсируемые газы промывают щел. р-ром, меркаптан при этом растворяется в щелочи, давая меркаптид, а диметилсульфид остается в газах, которые охлаждают до низкой т-ры, промывают диметилсульфоксидом, задерживающим диметилсульфид. М. Н.

27398 П. Получение ацетата целлюлозы. Дейвуд (Production of cellulose acetate. Davoud J. G.) [Courtaulds, Ltd]. Англ. пат. 696903, 9.09.93 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 8, 4835 (англ)]

20 *кг* 25%-ного водн. р-ра уксусной к-ты (I) добавляют при перемешивании к 30 *кг* р-ра вторичного ацетата целлюлозы, содержащего (в %) ацетата целлюлозы 20, I 75, H_2SO_4 2 и воды 3. Р-р выдерживается при 25° до тех пор, пока проба не будет давать осадка при выливании в воду (на это требуется ~10 дней). Добавляют затем избыток CH_3COONa для нейтр-ции H_2SO_4 и р-р диализуют через мембрану из регенерированной целлюлозы до тех пор, пока содержание I будет <2%. Полученный р-р содержит, приблизительно, 10% ацетата целлюлозы и употребляется непосредственно (без разбавления или добавления) в качестве связующего для целлюлозноацетатных основ. Л. М.

27399 П. Средства для растворения, набухания, желатинирования и размягчения ацетилцеллюлозы. Хентрих, Хёллерер (Lösungs-, Quellungs-, Gelatinierungs- und Weichmachungsmittel. Hentrich Winfried, Höllerer Hanns) [Deutsche Hydrierwerke A.-G.]. Пат. ФРГ 881403, 29.06.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 29, 6619 (нем.)]

Для указанной цели применяются сложные эфиры ацетоуксусной к-ты с эфироспиртами, получаемые путем переэтерификации этилового эфира ацетоуксусной к-ты, напр., метил-, этил-, бутил-, крезил-, метилпропилен-, этилпропилен-, этилбутилен- или этилгексиленгликолем, этил- или этилтиогликолем, тетрагидрофурфуриловым спиртом, триметилолпропандиэтиловым эфиром, глицериндиметиловым эфиром или триэтаноламинмоноэтиловым эфиром. Напр. (в вес. ч.), 100 ацетилцеллюлозы, 100 спирта, 750 ацетона, 100 метилэтилкетона, 50 этиллактата и 100 гексилгликольацетоацетата. Н. Р.

27400 П. Нанесение поверхностного воскового или другого непроницаемого покрытия на бумагу или картон. Вуд (Coating of paper or like cartons with wax or like proofing material. Wood D.) [Rose Containers Ltd]. Англ. пат. 716491, 6.10.54 [J. Appl. Chem., 1955, 5, № 4, i655 (англ.)]

Картон (К) погружают (полистно или пачками) в чан с расплавленным воском (или другим материалом), затем его подают в спец. установку, в которой каждый лист К непрерывно вращается в течение установленного времени вокруг оси, перпендикулярной к продольной оси листа, со скоростью, достаточной для удаления избытка воска с поверхности К. Затем К проходит через установку, завершающую его отделку. Описывается и патентуется аппаратура, обеспечивающая выполнение процесса. М. Б.

27401 П. Способ придания непроницаемости пористым материалам, особенно бумаге, картону. Дюшанж (Procédé d'imperméabilisation de matières poreuses, notamment du papier et du carton. Duchange Guillaume-Paul-Jacques). Швейц. пат. 289383, 1.07.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 29, 6619 (нем.)]

Материал пропитывают водн. эмульсией (Э) насыщ. жирной к-ты, содержащей>4 атомов С (напр., стеариновой, пальмитиновой). Э готовят при т-ре ниже 100° (напр., 70°) с применением в качестве эмульгатора, напр., $Na_2B_4O_7$ или NH_3. После пропитки бумагу каландрируют и лощат, причем жирная к-та образует с волокнами поверхностный связанный слой. Э также может содержать (в %): силикат натрия (20—30), альбумин (15—20) или казеин (15—20), обработанный формальдегидом. Примерный состав эмульсии (в *г/л*): стеариновой к-ты (20—30), сульфорицинат натрия (в качестве эмульгатора) (50—80), триэтаноламинрицинолеат (30—50), $NaHCO_3$ (120—150), водн. NH_3 40%-ного (250—300) или $Na_2B_4O_7$ (90—120). М. Б.

27402 П. Способ сушки полотен волокнистого материала, по преимуществу бумаги. Бак, Стенберг, Вальберг (Förfaringssätt vid torkning av materialbanor av fibröst material, företrädesvis papper. Back E. L., Steenberg K. B., Wahlberg T. K.). Швед. пат. 148884, 15.02.55

Способ сушки на многоцилиндровых или комбинированных сушильных машинах, или на машинах для последующей обработки бумаги, характеризуется тем, что полотно бумаги проходит по сушильным цилиндрам, поверхность которых покрывают контактной массой, частично или полностью состоящей из высокополимерных фторпроизводных углеводородов. М. Н.

27403 П. Способ изготовления клея для бумаги. Фридель, Геэ (Procédé de fabrication de colle à papier. Friedel G., Gehe F. von). Франц. пат. 1073000, 17.09.54 [Chimie et industrie, 1955, 73, № 6, 1199 (франц.)]

Органич. к-ты, главным образом смоляные (напр., канифоль), и высшие жирные (монтановая к-та) смешивают с оксиароматич. соединениями (фенолами, крезолами), альдегидами (формальдегид) и едкой щелочью. М. Н.

27404 П. Метод изготовления бумажной тары. Норман (Method of making coated paper receptacles. Norman Daniel P.) [Globe Envelopes Ltd.]. Пат. США 2708645, 17.05.55

Способ изготовления жесткой, водоустойчивой, бумажной тары состоит в придании бумаге желаемой формы, покрытии ее поверхности водн. дисперсией отверждающейся аминоальдегидной смолы и термопластич. смолы, имеющей боковые реакционно-способные группы, и в последующей обработке, обеспечивающей конденсацию амино- и термопластич. смол. М. Б.

См. также: 25213, 26051, 27161, 27206, 27858; 8818Бх, 8836Бх

ИСКУССТВЕННОЕ И СИНТЕТИЧЕСКОЕ ВОЛОКНО

27405. Задачи специалистов промышленности искусственного волокна. Нагано (纖維工業技術者の使命-長野正満), 纖維學會誌, Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Ind., Japan, 1953, 9, № 4, 155—156 (япон.)

27406. Получение синтетических волокон. Габлер (Die Herstellung der vollsynthetischen Fasern. Gabler R.), Chem. Rundschau, 1955, 8, № 8, 151—153 (нем.)

Обзор. Приводятся сравнительные данные по мировому произ-ву природных, искусств. и синтетич. волокон. П. Ч.

27407. Искусственные текстильные волокна. Дёле (Künstliche Textilfasern. Döhle Wolfgang), Chem. Labor. und Bertieb, 1953, 4, № 1, 15—20 (нем.)

Краткий обзор свойств полимеров, пригодных для получения хим. волокон. Влияние расположения заместителей в цепи мономера на изменение свойств полиамидов и полиэфиров. Влияние симметрии в строении ароматич. двуосновных к-т на волокнообразующие свойства полиэфиров, т. пл., способность к кристаллизации. Т. Ш.

27408. Работа по получению полиэфирных волокон. Крамер (Neuere Entwicklungen auf dem Gebiet der Polyesterfaern. Kramer Bernhard), Textil-Praxis, 1955, 10, № 5, 482—484 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Описаны результаты новых исследований по получению полиэфиров, в частности, по получению блокполимеров поликонденсацией терефталевой к-ты не только с этиленгликолем, но и с полиэтиленгликолем и свойства этих блокполимеров. Чем больше кол-во полиэтиленгликоля в молекуле полиэфира, тем лучше окрашиваемость полимера. Введение в молекулу полиэфира остатков полиэтиленгликоля снижает светостойкость полиэфира, в результате чего этот метод модификации свойств полиэфира не получил практич. применения. З. Р.

27409. К вопросу о некоторых путях получения и свойствах нитрилона (волокна из полиакрилонитрила). Роскин Е. С., Тр. Ленингр. текстильного ин-та, 1955, № 6, 77—90

Изучались различные пути синтеза полиакрилонитрила, пригодного для текстильной переработки методом полимеризации, а также разнообразные способы формования волокна. Полимеризация в блоке давала трудно растворимые в диметилформамиде окрашенные продукты. Был разработан метод статич. низкотемпературной полимеризации водн. эмульсии акрилонитрила, т. е. осуществляемой без перемешивания. Процесс полимеризации начинается при 20° и ниже и заканчивается при 42—45°. Полученные полимеры обеспечивают получение высококачественного волокна — нитрилона. Весь процесс в среднем продолжается 30—60 мин., выход полимера составляет до 97—98%. Мол. вес полимера 40000 — 50000. Прядильные р-ры полиакрилонитрила в диметилформамиде характеризуются хорошей прядомостью и высокой устойчивостью. Формование волокна в опытном масштабе осуществлялось с использованием в качестве коагулянта воды, бутилового спирта, касторового масла и других. Приведены сравнительные данные по физ.-мех. свойствам нитрилона в зависимости от степени его вытягивания. При вытягивании до 1500% нитрилон обладает прочностью до 50 *км* разрывной длины при удлинении до 20%. Показано, что для формования нитрилона может быть приспособлено оборудование вискозных фабрик. Е. Р.

27410. Новые исследования в области производства вискозного штапельного волокна. Бранденбургер (Neuere Untersuchungen an Viskose-Zellwollen. Brandenburger Herbert), Melliand Textilber., 1953, 34, № 7, 617—618 (нем.)

Приготовление вискозных р-ров из смеси щел. целлюлоз с периодом предсозревания в 2 и 12 дней (соответственно, степень полимеризации (СП) 360 и 210) показало, что добавление щел. целлюлозы с низкой СП значительно снижает вязкость вискозного р-ра. Напр., добавление щел. целлюлозы с периодом предсозревания в 12 дней в кол-ве 33% снижает вязкость вискозного р-ра, полученного из щел. целлюлозы с периодом предсозревания в 2 дня почти в 2 раза. Исследовано влияние т-ры созревания вискозного р-ра на вязкость. Испытанию подвергались три вискозных р-ра, полученных из щел. целлюлозы с различным периодом предсозревания, т. е. 3 дня предсозревания (СП-312), 7 дней (СП-250) и 14 дней (СП-200). Вискозные р-ры в закрытых склянках выдерживались в термостате при 15; 17,5; 20; 22,5; 25° (+0,1°). Вязкость вискозных р-ров определялась при 20°. Изменение т-ры вискозного р-ра до 20° осуществлялась за 10 мин. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1954, 26360. А. Я.

27411. Мерсеризация листовой целлюлозы в производственных условиях. Рингстрём (The behaviour of rayon pulp sheets in commercial press steeping. Ringström Erik), Svensk papperstidn., 1955, 58, № 5, 145—153 (англ.; рез. нем., швед.)

При мерсеризации листовой целлюлозы в прессах решающее значение имеет скорость подъема щелочи (I) в ванне. Скорость подъема I по поверхности свободного листа зависит от набухания и смачиваемости листа. Для равномерной пропитки целлюлозных листов требуется свободное движение I по поверхности листа. Для этого необходимо наличие каналов между листами. Чрезмерно быстрое поступление I или сильное набухание листов ухудшает равномерность мерсеризации, так как из-за набухания каналы между листами сужаются или закрываются. Большое значение имеет свободный доступ I от краев листов к центру, также зависящий от скорости подъема I и от наличия каналов. При слишком медленном подъеме I получается неравномерная щел. целлюлозы. В этом случае необходимо увеличить время мерсеризации для выравнивания состава щел. целлюлозы. При заполнении пресса с оптимальной скоростью уже через 5 мин. получается равномерно мерсеризованная целлюлоза, тогда как при слишком медленном заполнении пресса I щел. целлюлоза неравномерна даже после 1 часа мерсеризации. Кроме того, из-за связывания I целлюлозой конц-ия I вблизи листов целлюлозы снижается. Рекомендуется заполнять пресс с оптимальной скоростью, определяемой эмпирически, и поддерживать конц-ию I несколько выше заданной. Гомогенность полученной щел. целлюлозы проверяется по фильтруемости вискозы. А. П.

27412. К вопросу о выделении гемицеллюлозы. Пиклер, Ямбрих, Байзова (K otàzke izolácie hemicelulóz. Pikler A., Jambrich M., Bajzová A.), Chem. zvesti, 1955, 9, № 1, 58—63 (словац.; рез. русс., нем.)

Исследована возможность выделения гемицеллюлоз (I) из отжимной щелочи после мерсеризации двумя способами: 1) хим. (осаждение различными реагентами), 2) физ.-хим. (адсорбцией). Для выделения I хим. способом применялись: $Al(ONa)_3$, $Ba(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, $CuSO_4$, $Pb(CH_3COO)_2$, $Ca(CH_3COO)_2$, $Cd(CH_3COO)_2$, соли Cr^{3+}, $ZnCl_2$, SO_2, C_2H_5OH и некоторые сочетания указанных реагентов. Эффективность действия этих реактивов при выделении I из отжимных щелоков выражается следующей зависимостью $Cu > Pb > Ca > Al > Ba$; при применении $Al(ONa)_3$ благоприятно влияет повышение конц-ии NaOH, при добавлении $Ba(OH)_2$ — снижение конц-ии его в р-ре, при применении $CuSO_4$ — повышение pH (оптимальная величина pH 13). При физ.-хим. методе выделения I адсорбентами служили порошок $Ca(OH)_2$ и активированный уголь в порошке и гранулах. На угле сорбируется до 79,2% I, на порошке $Ca(OH)_2$ — до 70%, гранулированный активированный уголь — до 46,4%. Наиболее простым и удобным методом является адсорбция I на $Ca(OH)_2$. З. Б.

27413. Теория ксантогенирования целлюлозных волокон. Хесс (Über neue Erkenntnisse bei der Xanthogenierung von Cellulosefasern. Hess Kurt), Reyon, Zellwolle und and. Chemiefasern, 1953, 31, № 4, 191—201 (нем.)

В противоположность ранее полученным данным более точные рентгенографич. исследования показали, что первоначальная рентгенограмма щел. целлюлозы при ксантогенировании изменяется даже при незначительной степени этерификации. При ксантогенировании постепенно увеличивается расстояние между плоскостями макромолекул с 12,6 A до 13,2 A при $\gamma = 25$ и до 18,3 A при $\gamma > 80$. Кинетич. исследования, проведенные при этерификации в вакууме, показали, что р-ция между целлюлозой (I) и CS_2 (II) описывается ур-нием бимолекулярных р-ций. Показано, что скорость процесса ксантогенирования I определяется самой медленной стадией процесса взаимодействия NaOH с II, с образованием промежуточного соединения $NaSC\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup S}{\diagdown OH}$ (эта р-ция является бимолекулярной). Диффузия II к макромолекулам, также как испарение II и ксантогенирование щел. I, происходят быстрее и не лимитируют процесса в целом. Энергия активации р-ции ксантогенирования I равна 10,7 *ккал/моль*. Р-ция щел. I с COS происходит также по ур-нию бимолекулярной р-ции, но в этом случае константа скорости р-ции в 200 раз больше и энергия активации равна 20 *ккал/моль*. Р-ция, проводимая при 0°, также заканчивается присоединением 1 моля COS на элементарное звено ($C_6H_{10}O_5$), но лимитирующей стадией является процесс взаимодействия COS и I. Р-ция образования промежуточного соединения из COS происходит значительно скорее. Диффузия COS и II не лимитирует процесса их присоединения к I. Образующийся $NaHCS_2O$ в зависимости от избытка I и NaOH или NaSH расходуется на ксантогенирование I или на образование побочных продуктов. А. П.

27414. Контроль качества в текстильных процессах. Уэбстер (Quality control in textile processing. Webster A.), Text. Manufacturer., 1953, 79, № 948, 629—631 (англ.)

Обзор методов произ-ва ацетатного шелка и штапеля в США, Англии, Японии и других странах, значение качества сырья и контроля процессов. См. также РЖХим, 1955, 6683. Л. Б.

27415. Казеиновые волокна: фибролан, мериновa. Кох (Kaseinfasern: Fibrolane, Merinova. Koch Paul-August), Textil-Rundschau, 1954, 9, № 1, 25—28 (нем.)

Справочная таблица (фирменные марки и их характеристика, изобретение и развитие, исходные материалы, химический состав, свойства, методы распознавания и испытания, применение, основные патенты, список литературы—72 назв.)

27416. Влияние условий получения полистирольных нитей на их свойства. Корч (Die Beeinflußbarkeit der Eigenschaften von Polystyrol-Fäden durch Änderung der Herstellungsbedingungen. Kortsch W.), Kunststoffe, 1954, 44, № 1, 16—17 (нем.)

Изучались полистирольные нити, получавшиеся путем продавливания размягченного полимера через фильеру. Сформованные нити подвергались вытягиванию в нагретом состоянии с помощью двух пар роликов, вращавшихся с разными скоростями. Автором было установлено, что вытягивание вызывает ориентацию молекул, которая количественно может быть определена по величине двойного лучепреломления. При этом ориентация является линейной функцией степени вытягивания. Сделана попытка определения степени релаксации молекул в зависимости от условий получения нитей. С повышением т-ры вытягивания в большей степени ориентируются молекулы с большими периодами релаксации, а молекулы с малыми периодами релаксации, наоборот, снова дезориентируются. Было найдено, что на ориентацию молекул влияют степень и скорость вытягивания, т-ра и степень охлаждения вытянутого волокна («закалка»). Ориентация волокна тем выше, чем больше степень и скорость вытягивания, а также «закалка» и чем ниже т-ра вытягивания. Было показано, что разрывная прочность нитей повышается с увеличением ориентации, причем она тем ниже, чем выше т-ра вытягивания. Прочность и удлинение нитей тем выше, чем больше скорость вытягивания. В результате вытягивания и ориентации прочность нитей может увеличиваться в 4 раза. Удлинение и гибкость нитей с увеличением ориентации сначала растут, достигая 40—90%, а затем падают. Устойчивость к тепловым воздействиям падает с увеличением «закалки» и скорости вытягивания. Автор рекомендует соблюдение следующих условий при получении нитей: максимально-возможное вытягивание при 120—132°, высокую скорость вытягивания, не очень низкую т-ру «закалки» и погрев волокна после его получения для повышения его термостойкости. Е. Р.

27417. Объем, эластичность и внешний вид пряжи «Бан-лон».— (Bulk, elasticity and unique handle with Ban-Lon yarns.—), Skinner's Silk and Rayon Rec., 1955, 29, № 6, 634—636 (англ.)

«Бан-лон» — торговая марка пряжи, обработанной способом, запатентованным фирмой Bancroft and Co. и реализованным в Англии. При указанном способе нити проходят горячую обработку, при которой происходит их усадка и устойчивая гофрировка элементарных волокон. По внешнему виду обработанные этим способом нити напоминают раскрученную пряжу с сильно извитыми волокнами. Объем и кроющая способность нитей резко увеличиваются, благодаря чему вес изготовленных из них тканей уменьшается на 30—70%. Наличие воздушных промежутков повышает теплопроводность тканей и увеличивает их способность к поглощению влаги. Наилучшие результаты получаются при обработке нитей, дающих усадку при нагреве, как, напр., терилен, орлон, найлон; но при соответствующей модификации способ может быть применен

для всех волокон, как природных, так и искусственных. А. Р.

27418. Замасливание полиамидных волокон при формировании из расплава. К ю м м е л ь (Spinnpräparationen beim Schmelzflußspinnen von Superpolyamiden. K ü m m e l P a u l), Melliand Textilber., 1954, 35, № 7, 725—727 (нем.; рез. англ., франц., исп.).

При формовании полиамидных волокон на прядильной машине применяется одна или две обработки свежесформованного волокна: первая — водой, к которой добавлены смачивающие в-ва (0,25 *г/л* некаля), вторая — обработка эмульсией замасливающего в-ва, состоящей, напр., из 15 ч. веретенного масла вязкостью 2,9° Е, 5 ч. маслорастворимого Эмульфора А, 5 ч. 100%-ного соромина SG, 75 ч. сангайола или скипидара. Вместо веретенного масла можно взять вазелиновое, парафиновое и др., вместо сангайола — тетралин, гексалин, ксилол и др. Число оборотов роликов регулируется так, чтобы на волокне высокого номера (Nм-450/7, 300/12) оставалось 0,3—0,5% препарирующего реагента, а на волокне более низкого номера (Nм-34/80) — 0,5—0,8%. Обработка волокна водой необходима при приеме волокна на большие паковки, так как без водн. обработки уже через 15 мин. витки на бобине начинают удлиняться и сползать из-за поглощения воды волокнами, сформованными из расплава. При хранении шпуль с сухим шелком намотка сползает со шпули. Слишком большое содержание воды в нити дает мягкую намотку. Применение масла для второй препарации снижает трение, повышает мягкость и частичное склеивание волоконец, что улучшает процесс их последующего вытягивания. Снижение трения особенно важно при увеличении скорости прядения до 900 *м/мин* и выше. Среднее содержание влаги в шелке после хранения равно 4,5%, содержание влаги во внешних слоях после препарирования — 6,5—7,0%. Небольшие колебания в содержании влаги в нити при получении текстильного шелка не влияют, но при получении кордного шелка (кратность вытяжки — 4,9—5,1) сильно влияют на вытягивание. Для обеспечения возможности высокой вытяжки надо нанести на нить большой процент жировых в-в. Время хранения шелка после формования до вытяжки должно составлять 30—100 час. При формовании шелка, содержащего много лактама, необходимо изменить содержание влаги в цеху во избежание выделения лактама на нити. Для получения правильного состава препарации необходимо так подобрать соотношение масел, разбавителей и воды, чтобы после высыхания всегда сохранялось их первоначальное соотношение. Приведены рецептуры препарирующих реагентов. А. П.

27419. Новое синтетическое волокно лилион. **М а р т е л ь** (Le Lilion une nouvelle fibre synthétique. M a r t e l J a c q u e s), Ind. textile, 1953, № 805, 867—868 (франц.)

Описание свойств полиамидного волокна лилион. А.П.

37420. Синтетические волокна фрилон и редон. **В р и т** (Die vollsynthetischen Fasern Phrilon und Redon. W r i e t h J ü r g e n) Textil-Rundschau, 1954, 9, № 2, 83—84 (нем.)

Приведена характеристика основных свойств полиамидного волокна фрилон типа найлон и полиакрилнитрильного волокна редон, выпускаемых фирмой Phrix A.-G. Основные преимущества фрилона: высокая устойчивость к стирке, высокая прочность в сухом и мокром состоянии, высокая эластичность, низкий уд. вес. В чистом виде фрилон используется для технич. изделий (фильтровальные ткани, рыболовные сети, транспортерные ленты и пр.), в смеси с другими волокнами — для изделий широкого потребления. Сравнительно незначительная добавка фрилона существенно повышает качество изделий. Волокно редон характеризуется по сравнению с шерстью более высокой прочностью, упругостью и меньшим уд. весом. Применяется в чистом виде и в смеси с другими волокнами в основном для изделий широкого потребления. А. Р.

27421. Полиэфирное волокно терилен. Применение в текстильной промышленности штапельного и непрерывного волокна. **К а р л и н** («Terylene» polyester fibre some textile applications of yarns and staple. C a r l e n e P. W.), Text. Mercury and Argus, 1953, 129, № 3375, 1178—1181 (англ.)

Терилен выпускается в виде штапельного и непрерывного волокна. Штапельное волокно проходит горячую обработку, в результате которой образуется 6—8 завитков на 1 *см*. Непрерывное волокно выпускается с прочностью 4,5—5,5 *г/денье* для плательных тканей и 6—7 *г/денье* для технич. изделий. Терилен весьма устойчив к нагреву на воздухе. Устойчивость к светопогоде выше, чем у лучшего из натуральных волокон; волокно не гниет, устойчиво к действию бактерий, моли. **А. Р.**

27422. Исследование структуры синтетических полиамидных волокон. Сообщение 2. Интегральные теплоты смачивания капронового волокна водой. **С к у р а т о в С. М., М и х а й л о в Н. В., Ф а й н б е р г Э. З.,** Колл. ж., 1954, 16, № 1, 58—64

Измерены интегральные теплоты смачивания водой неориентированного и ориентированного капронового волокна. В процессе «старения» волокна интегральная теплота смачивания водой неориентированного капронового волокна уменьшается на ~15%, ориентированного — увеличивается. Постоянство значений теплового эффекта достигается для неориентированного волокна через 120 дней, для ориентированного через 190 дней. Высказано предположение, что изменение теплоты смачивания в зависимости от «возраста» волокна указывает на наличие неравновесного состояния структуры поликапролактама. Для неориентированного волокна достижение равновесия «с возрастом» идет в сторону дальнейшей упорядоченности структуры, в ориентированном волокне, повидимому, протекают релаксационные процессы. Сообщение 1 см. РЖХим, 1954, 17447. А. Р.

27423. Исследование структуры синтетических полиамидных волокон. Сообщение 3. Дифференциальные теплоты сорбции воды капроновым волокном. **М и х а й л о в Н. В., Ф а й н б е р г Э. З.,** Колл. ж., 1954, 16, № 2, 120—125

Измерены интегральные теплоты смачивания водой неориентированного и ориентированного капронового волокна в зависимости от содержания в нем влаги. Вычислены дифференциальные теплоты сорбции (ДТС) воды поликапролактамом и показано, что имеется два постоянных значения этих теплот, соответствующих разным областям изотермы сорбции. Характер ДТС объясняется авторами наличием в поликапролактаме двух типов водородных связей: внутри- и межмолекулярных. Соотношение между точками перегиба на кривых ДТС ориентированного и неориентированного капронового волокна может являться характеристикой дефектности кристаллич. структуры поликапролактама. Общая ДТС оказалась в обоих случаях одинаковой, что согласуется с имеющимися данными об отсутствии различий в параметрах кристаллич. решетки ориентированного и неориентиров. капронового волокна. А. Р.

27424. Изменение физических свойств перлона под действием вытяжки, температуры, влажности и натяжения. **Б ё р и н г е р** (Die Veränderungen der physikalischen Eigenschaften von Perlon unter dem Einfluß der Verstreckung, Temperatur, Feuchtigkeit und Spannung. B ö h r i n g e r H a n s), Textil-Praxis, 1953, 8, № 9, 745—751 (нем.)

Вытягивание волокна перлона сопровождается по-

вышением его уд. веса, номера, разрывной длины и уменьшением удлинения и работы разрыва. Величина разрывной нагрузки при вытяжке в процессе формования резко уменьшается, в процессе крутки — практически остается без изменения. С уменьшением общего удлинения уменьшается абсолютная величина эластического удлинения, но относительная его величина, а следовательно и эластичность нити, увеличивается. Повышается модуль эластичности, что особенно важно для шинного корда, а также нагрузка и удлинение, соответствующие пределу эластичности. Кривая, изображающая изменение эластической работоспособности волокна в зависимости от степени вытягивания, характеризуется наличием максимума, который соответствует оптимуму вытяжки, обеспечивающей наибольшую выносливость волокна. С повышением т-ры прочность и удлинение перлона уменьшаются и в точке плавления снижаются до нуля. Усадка нити с повышением т-ры увеличивается и это является доказательством кристаллич. структуры полиамидных нитей, так как нити из аморфных термопластичных полимеров при нагревании удлиняются. Набухание перлона в воде увеличивается со временем, через несколько часов достигает максимума, а затем начинает уменьшаться. При повторном увлажнении и нагреве усадка перлона определяется соотношением величины натяжения, т-ры, влажности и длительности предыдущих и последующих обработок. Во избежание усадок, процесс фиксации следует проводить при более высокой т-ре, чем последующие обработки. А. Р.

27425. О связи между микроструктурой волокна и его сорбционными свойствами. II. Поглощение паров воды. Ф у р у я (繊維の構造と收着現象の關係に就て. 第 2 報 . 水蒸氣の收着速度に就て. 古矢宏), **繊維學會誌**, Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Ind. Japan, 1953, 9, № 10, 509—513 (япон.; рез. англ.)

С целью изучения механизма набухания волокна измерялась сорбция паров воды. При 70% относительной влажности равновесие достигается через 30 мин., но при более высокой влажности необходимо более длительное время. Обнаружено явление гистерезиса, обусловленное изменение структуры нити, которое наступает в тех случаях, когда кол-во сорбированной воды достигает сравнительно значительной величины. Часть I см. РЖХим, 1955, 25143. С. Б.

27426. Теоретическое исследование физических свойств текстильных материалов (III). Ч. I. Некоторые замечания по вопросу определения диэлектрической постоянной волокнистых материалов. Х о р и к о с и (繊維物性論. III. 繊維材料の物理的性質の測定法(誘電率の測定)第1報. 繊維の方向分布の影響についての注意. 堀越源一), **繊維學會誌**, Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Ind., Japan, 1955, **11**, № 5, 255—258 (япон.; рез. англ.)

При определении диэлектрич. постоянной различных материалов обычно определяют приращение емкости конденсатора, между пластинами которого помещен исследуемый материал. В случае волокон увеличение емкости в значительной степени зависит от их расположения. Выведены ур-ния, определяющие приращение емкости при различном расположении волокон по отношению к пластинам конденсатора: а) каждое волокно перпендикулярно пластинам конденсатора, б) волокна расположены параллельно друг другу и пластинам конденсатора, в) волокна расположены под некоторым углом к плоскости пластин. Полученные эксперимент. данные показали хорошее совпадение с теорией. А. Р.

27427. Микроскопическое различие между найлоном и перлоном. П е к а р (Mikroskopische Unterscheidung von Nylen und Perlen. P e k a r W i l l i b a l d), Melliand Textilber., 1954, **35**, № 5, 532—533 (нем.)

Описана методика, позволяющая быстро отличить перлон от найлона. Волокна обрабатываются р-ром хлоральгидрата или смесью фенола и молочной к-ты и просматриваются под микроскопом. В конц. хлоральгидрате (3,8 *г* на 2 *см*³ воды) найлон растворяется быстро, перлон — медленно; в разб. р-ре (2,5 *г* на 2 *см*³ воды) найлон набухает, перлон медленно растворяется. В смеси фенола с молочной к-той, содержащей краситель, найлон слегка окрашивается, но практически не изменяется; перлон окрашивается интенсивно, сильно набухает с местным частичным растворением, поверхность волокона становится неровной, обрезанные концы окрашиваются сильнее. А. Р.

27428. Набухание ацетатного шелка в хлороформе. К е й т с, У а й т (Blistering of cellulose acetate in chloroform. C a t e s D a v i d M., W h i t e H o w a r d J., Jr), Text. Res. J., 1954, **24**, № 7, 675—676 (англ.)

При изучении под микроскопом ацетатного шелка, обработанного хлороформом, видны сильные вздутия, указывающие на наличие неоднородной структуры или же на присутствие во вторичной ацетилцеллюлозе небольших кол-в триацетилцеллюлозы. А. П.

27429 Д. Увеличение гидрофильности капронового волокна. П е т у х о в Б. В. Автореф. дисс. канд. техн. н., Ивановск. хим.-технол. ин-т, Иваново, 1955

27430 Д. Взаимодействие кислот и оснований с полиамидным волокном. М я г к о в В. А. Автореф. дисс. канд. техн. н., Ивановск. хим.-технол. ин-т, Иваново, 1954

27431 П. Полимерные материалы, содержащие химические связи между макромолекулами. М и л н, К р и к (Polymerized materials. M i l n e J. N., C r i c k R. G. D.) [Distillers Co., Ltd]. Англ. пат. 717511, 27.10.54 [J. Text. Inst., 1955, **46**, № 4, A220 (англ.)]

Патентуется способ получения полимеров, содержащих хим. связи между макромолекулами. Полимеры, содержащие свободные карбоксильные и нитрильные группы, нагревают до т-ры 100° под давлением или без давления до образования хим. связей между молекулами типа диациламиновых группировок. Соотношение между свободными карбоксильными и нитрильными группами находится в пределах от 1 : 10 до 10 : 1. Взаимодействие происходит между α,β-ненасыщ. карбоновыми к-тами и α,β-ненасыщ. нитрилами, причем полимер должен содержать свыше 10 мол.% обеих групп. Приведены 12 примеров получения волокон и пленок из этих полимеров. П. Ч.

27432 П. Волокнообразующие композиции полимеров (Fibreforming compositions) [Chemistrand Corp.]. Англ. пат. 717893, 3.11 54 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1955, **71**, № 1, 63 (англ.)]

Для повышения устойчивости сополимера винилхлорида (35—70%) и акрилонитрила (65—30%) к действию тепла и р-рителей его смешивают с 2—35% полимера, содержащего ⩾85% акрилонитрила. П. Ч.

27433 П. Способ получения полиамидов. Л ю д е в и г, Ш п е н к е р, О с в а л ь д (Verfahren zur Herstellung von Polyamiden. L u d e w i g H e r m a n n, S p e n c k e r K u r t, O s s w a l d H o r s) [VEB Filmfabrik Agfa Wolfen]. Пат. ГДР 5356, 8.10.54

Патентуется способ уменьшения доступа воздуха при непрерывной полимеризации лактама (с числом атомов в кольце >6) в трубе, отличающийся тем, что на поверхности расплава лактама поступает по каплям вода, которая тотчас испаряется и уменьшает таким образом доступ воздуха к поверхности расплава. Напр., прямая труба диам. 25 *см* с рубашкой, обеспечивающей на-

грев трубы до 270°, снабжена насадкой такого же диаметра и высотой 30 *см*. В насадку, нагреваемую до 110—120°, непрерывно поступает со скоростью 300 *г/мин* предварительно нагретый до 100° ε-капролактам. В расплавленный лактам добавляют ~3% соли АГ (от веса лактама). С помощью поплавка, регулирующего поступление лактама, поддерживается постоянный уровень расплава (на 15 *см* ниже верхнего борта). Через верхний затвор трубы на поверхность расплава непрерывно поступает по каплям дистилл. вода со скоростью 7 *мл/мин*. Капли воды тотчас же испаряются и уменьшают доступ O_2 к поверхности расплава. П. Ч.

27434 П. Способ получения полиэфиров. Батцер, Хольтшмидт (Verfahren zur Herstellung von Polyestern. Batzer H., Holtschmidt H.) [Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G.]. Пат. ФРГ 900495, 28.12.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 37, 8484 (нем.)]

Для поликонденсации применяют 2,5-диокситерефталевую к-ту или ее производные, а также другие дикарбоновые к-ты, напр. терефталевую к-ту. 1 моль диметилового эфира 2,5-диокситерефталевой к-ты нагревают 4 часа с 2-бутандиолом и 2% *n*-толуолсульфокислоты в качестве катализатора. Избыток бутандиола и выделившийся спирт отгоняют под вакуумом. Затем поликонденсацию заканчивают в течение 6 час. в высоком вакууме при 275°. Получается волокнообразующий полимер. А. П.

27435 П. Производство полиэтилентерефталата с ацетатом кобальта в качестве катализатора. Хофрихтер (Production of polyethylene terephthalate with cobaltous acetate as catalyst. Hofrichter Charles H., Jr) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2641592, 9.06.53

Процесс произ-ва полиэтилентерефталата для получения нитей и пленок, отличающийся тем, что гликоль взаимодействует с терефталатом одноатомного спирта, содержащего 1—4 атома С. Образующийся терефталат гликоля полимеризуется в присутствии каталитич. кол-в $Co(OOCCH_3)_2$. Р. М.

27436 П. Формование полимеров из расплава (Melt spinning of high polymers) [Perfogit Societa per Azioni]. Австрал. пат. 161307, 10.03.55

Патентуется способ формования полимеров, способных плавиться, который состоит из двух стадий — предварительного подогрева и плавления; т-ра предварительного подогрева повышается соответственно диаграмме. Описан аппарат для формования волокон по данному способу, причем полимер загружается в виде порошка. П. Ч.

27437 П. Формование волокна из расплава (Melt spinning) [Imperial Chemical Industries of Aust. and N. Z. Ltd]. Австрал. пат. 155166, 25.02.54

Полимеры в виде крошки подаются в шнек, расположенный горизонтально в кожухе с двойными стенками, обогреваемыми таким образом, что полимер плавится во время прохождения через шнек. Расплав подается шнеком к дозирующему насосику с таким расчетом, что скорость подачи расплава насосиком не превышает скорости его подачи шнеком, но и не снижается значительно ниже этой величины (во избежание перегрева и разложения полимера). А. П.

27438 П. Способ формования синтетических волокон из расплава (Methods of melt spinning artificial filaments) [Inventa A.-G. für Forschung und Patentverwertung]. Англ. пат. 697459, 23.09.53 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 1, 55 (англ.)]

Способ формования волокон из расплава синтетич. линейных полимеров, позволяющий изготовлять волокна различных титров без изменения подачи насоса, состоит в подаче расплава к фильере насосом постоянной производительности и намотке отдельных волокон, выходящих из отверстия или ряда отверстий фильеры. Регулирование титра волокна осуществляется применением фильер с различным диаметром отверстия при постоянной подаче насоса и скорости намотки. Б. К.

27439 П. Способ получения искусственного волокна прядением смешанного раствора казеина и вискозы. Ферретти (Verfahren zur Herstellung künstlicher Fäden oder Fasern durch Verspinnen eines Lösungsgemisches von Casein und Viskose. Ferretti Antonio). Пат. ФРГ 898792, 3.12.53 [Textil-Praxis, 1954, **9**, № 5, 481 (нем.)]

Патентуемый способ отличается тем, что для получения волокна казеиновый прядильный р-р, полученный по пат. 886950, вместе с вискозным р-ром прядут в осадительную ванную, содержащую CH_2O, NaCl и соль Al. А. П.

27440 П. Способ формования полиакрилонитрильного волокна. Хейзенберг (Process for spinning rolyacrylonitrile. Heisenberg Erwin) [FA. Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G.]. Пат. США 2696422, 7.12.54

Способ формования полиакрилонитрильного волокна из р-ров заключается в нагревании полиакрилонитрила в р-рителе до т-ры>20°, достаточной для того, чтобы растворить полиакрилонитрил и образовать прядильный р-р. Непосредственно после растворения р-р охлаждается до миним. т-ры, при которой еще происходит продавливание через фильеру, после чего процесс формования производится в атмосферу нагретого инертного газа при т-ре, значительно превышающей т-ру у фильеры. А. Д.

27441 П. Способ получения высокопрочных волокон из полиэтиленгалогенидов. Рейн, Дух (Verfahren zur Erzielung von höchsten Festigkeitswerten bei der Herstellung von fadenförmigen Gebilden aus Polyäthylenhalogeniden. Rein Herbert, Duch Max). Пат. ГДР 2704, 3.01.53

Патентуется способ получения высокопрочного волокна из полиэтиленгалогенидов путем дополнительного вытягивания более чем на 500% свежесформованного волокна в горячей ванне индеферентного разбавителя при 100—140°. В качестве разбавителя применяются р-р глицерина, $CaCl_2$, CH_3COONa. При дополнительном вытягивании в указанных условиях прочность волокна повышается с 1,8—2 *г/денье* до 5 *г/денье* и дает возможность получить гибкие, прочные нити. Напр., 28%-ный р-р хлорированного поливинилхлорида в ацетоне прядется со скоростью 13,3 *см/мин* из фильеры 40 отверстий с диам. 0,08 *мм* в воду при 20°. Длина пути нити в ванне 160 *см*. Волокна принимаются на галету со скоростью 25 *м/мин* и вытягиваются путем прохождения через вторую галету с окружной скоростью 60 *см*. Получают волокна с титром 115 *денье* с прочностью на разрыв 1,7 *г/денье* при удлинении 14%. Нити, высушенные от р-рителя, вытягиваются в глицериновой ванне при 130—135° в 12 раз. Скорость первого вальца 5 *м/мин*— приемного 60 *м/мин*. Нити, с нужной рентгенограммой, имеют элементарный титр 0,28, разрывную прочность 4,8 *г/денье* и устойчивы при кипячении. Г. С.

27442 П. Метод изготовления пленок и волокон из сополимеров асимметрического дихлорэтилена. Рейн, Хопф, Раутенштраух (Verfahren zur Herstellung von Filmen und Fasern aus Mischpolymerisaten des asymetrischen Dichloräthylens. Rein Herbert, Hopff, Rautenstrauch Curt). Пат. ГДР 3384, 29.06.53

Метод получения пленок и волокон из сополимеров асимметрич. дихлорэтилена с содержанием последнего ⩾75% и т. размягч. >120° при обычном способе изго-

товления пленки и волокна и обычном аппаратурном оформлении процесса формования отличается тем, что применяются р-ры сополимера в тетрагидрофуране. Р-ры готовились и перерабатывались в отсутствие O_2. **Формование** проводилось по сухому или мокрому способу. Напр., из 25%-ного р-ра сополимера (83 ч. дихлорэтилена, 15 ч. винилхлорида и 2 ч. акрилонитрила) в тетрагидрофуране, приготовленного в среде N_2, формовалось волокно по сухому способу в шахту при 70°. Свежесформованное волокно может быть упрочнено посредством вытягивания. Прочность полученного волокна ~2 *г/денье*. При прядении по мокрому способу в воду и последующем вытягивании на 300% и более получено волокно с прочностью 2,5 *г/денье* и т. размягч. >130°. З. З.

27443 П. Метод получения формованных изделий, особенно волокон, из плавких кристаллических линейных полимеров (Verfahren zur Herstellung von geformten Gebilden, insbesondere Fäden, aus schmelzberen, kristallinen linearen Hochpolymeren). Пат. ГДР 2582, 1.10.53

Патентуется метод получения формованных изделий, особенно волокон, из плавких, кристаллич. линейных полимеров, в частности полиамидов, отличающийся тем, что прессуется одна или несколько лент из полимера, вытекающего в одно или несколько суженных отверстий плавильной камеры, причем расплавлены только концы лент, направленные внутрь отверстий, и поэтому расплавленная масса выпрессовывается через фильеру под давлением. З. З.

27444 П. Способ формования линейных высокополимеров. Рейн (Verfahren zum Verformen von linearen Hochpolymeren. Rein Herbert). Пат. ГДР, 3726, 17.09.53

Патентуется способ формования линейных высокополимеров из р-ров формиловых первичных или вторичных аминов ф-лы HCO — $N(R_1R_2)$, где R_1— H или любой алкил-, арил- или аралкиловый остаток; R_2 — любой органич. остаток. К соединениям этого типа относятся N-формилметиламин, N-формилдиметиламин, N-формилдиэтиламин, N-формилметилбензиламин, N-формилпиролидин, N-формилпирролидон, N-формилморфолин, N-формилэтаноламин, N-формилдиэтаноламин. При применении указанных соединений в качестве р-рителей и пластификаторов можно получать конц. р-ры высокополимеров. По этому способу можно получить 20—25%-ные р-ры полиакрилонитрила, а также сополимеров, содержащих акрилонитрил, в формилдиметиламине, из которых могут быть сформованы волокна и пленки по сухому или мокрому способу прядения. Г. С.

27445 П. Способ и аппарат для плавления линейных полимеров, особенно полиамидов. Шибер (Verfahren und Vorrichtung zum Abschmelzen von spinnfähigen Linearpolymeren, insbesondere Superpolyamiden. Schieber Walther). Пат. ФРГ 881721, 2.07.53 [Textil.-Praxis, 1953, 8, № 12, 1085 (нем.)]

Плавление линейных полимеров, в частности полиамидов, производится в расплавителе, внутри которого установлен нагревательный прибор. Расплав находится в токе инертного газа, исключающего доступ воздуха. Стекающий с нагревательного прибора расплав служит затвором между пространством, в котором происходит плавление, и нижней частью расплавителя. П. Ч.

27446 П. Способ получения волокон и нитей, окрашенных при прядении, из регенерированной целлюлозы. Кеслингер, Ленерт (Verfahren zur Herstellung spinngefärbter geformter Gebilde, insbesondere Fäden aus regenerierter Cellulose. Kösslinger Karl, Lehnert Helmut). Пат. ГДР 7644, 31.07.54

Предложенные ранее способы окрашивания вискозного волокна в массе имеют ряд недостатков, в частности, ограничен выбор групп красителей, наблюдаются значительные потери красителей. Способ окрашивания, предложенный в этом патенте, устраняет ограничения в выборе групп красителей, если применяют красители, растворимые в органич. р-рителях, выпадающие из р-ра при добавлении воды. Р-р красителя вводится при помощи поршневого насоса в прядильный р-р и хорошо перемешивается турбинной мешалкой. Для лучшего распределения красителя в прядильном р-ре добавляется эмульгатор. Напр., 20 ч. суданоранжевой RR растворяются при добавлении 80 ч. эмульгатора под названием «сапал» в 120 ч. циклогексанона. Р-р красителя добавляется к вискозному р-ру из расчета 2% красителя от веса целлюлозы, содержащейся в вискозном р-ре. Способ формования окрашенной вискозы обычный. Г. С.

27447 П. Непрерывное ксантогенирование щелочной целлюлозы. Симан (Continuous xanthation of alkali cellulose. Seaman S. E.). Англ. пат. 691756, 20.05.53 [Brit. Cotton Ind. Res. Assoc. Summary Curr. Liter, 1954, 34, № 1, 14 (англ.)]

Патентуется метод и аппарат для непрерывного ксантогенирования измельченной щел. целлюлозы. Щел. целлюлоза передвигается шнеком через трубу, в которой поддерживается пониженное давление, в реакционную камеру, куда автоматически поступает CS_2. Камера имеет рубашку; т-ра и давление в камере подбираются таким образом, чтобы CS_2 находился в газообразном состоянии. На входе и выходе в камере имеются паровые затворы, которые исключают потери паров CS_2 при выходе ксантогената целлюлозы. П. Ч.

27448 П. Способ и аппаратура для растворения ксантогената целлюлозы в центрифугах (Process and apparatus for dissolving substances which swell on wetting, especially cellulose xanthate, in screen centrifuges) [Vereinigte Glanzstoff — Fabriken Akt.-Ges.]. Англ. пат. 710476, 16.06.54 [J. Text. Inst., 1955, 46, № 1, A14 (англ.)]

Быстрое растворение ксантогената целлюлозы производится в центрифугах с перфорированными барабанами, расположенными один внутри другого. Барабаны снабжены рядом выступов, расположенных под острым углом к стенке барабана. Растворяемые частицы многократно продавливаются к вершине острого угла и прижимаются к стенке барабана. Затем частицы продавливаются через отверстия барабана. При правильном подборе конструкции и размеров отверстия достигают более высокой степени диспергирования ксантогената в р-рителе. П. Ч.

27449 П. Способ формования искусственных волокон (Process for spinning artificial fibres) [American Viscose Corp.]. Англ. пат. 703613, 10.02.54 [J. Text. Inst., 1954, 45, № 10, A621—A622 (англ.)]

Описано приспособление, которое дает возможность увеличить скорость формования вискозных волокон до 350 *м/мин*. Вискозный р-р при 25—67° подается в коагулирующую ванну (40—75°), при этом лицевая поверхность фильеры соприкасается с коагулирующей ванной. Фильерная вытяжка составляет 0,2—1,25. После выхода из фильеры нити движутся по направляющей к приемному механизму. На расстоянии ⩽5 *см* от фильеры коагулирующая ванна движется струей со скоростью, равной скорости движения нити, и затем проходит расстояние 15 *см* вместе с нитью вдоль прямой направляющей нити. Необходимо, чтобы достаточное кол-во жидкости подавалось и соприкасалось с нитью. В конце направляющей установлен барабан для удаления части жидкости. П. Ч.

27450 П. Прядение вискозного волокна. Дриш, Хербах (Spinning of viscose. Drisch N.

Herrbach P.) [Comptoir des Textiles Artificiels]. Англ. пат. 685631, 7.01.53 [J. Text. Inst., 1954, **45**, № 1, A18 (англ.)]

Вискозный р-р выпрядается в ванне, содержащей 10—15 *г/л* H_2SO_4, при 15—30°. Вязкость р-ра 400 *пуаз* и γ-ксантогената целлюлозы 60. После формования волокно для фиксации пропускается через горячую воду. Диаметр отверстия фильеры 0,10—0,15 *мм*. Скорость прядения при выходе из фильеры равна 50—100 *м/мин* и в результате последующей вытяжки в трубке в конце аппарата на 100—200% увеличивается до 200—300 *м/мин*. Элементарный титр волокон 5 *денье*, волокна получаются без склеек. А. П.

27451 П. Производство искусственных волокон из ксантогенатов целлюлозы. Дриш (Production of artificial filaments and similar products from cellulose xanthogenates. Drisch N.) [Textile and Chemical Research Co., Ltd]. Англ. пат. 709629, 2.06.54 [Brit. Rayon and Silk J., 1954, **31**, № 362, 78 (англ.)]

Формование очень высоковязких вискоз, называемых ксантогелями, проводится по сухому методу прядения в воздух при комнатной т-ре через фильеру с диаметром отверстия 0,3 *мм* и более. Скорость прядения 500 *м/мин*. Нити тотчас же принимаются на наматывающее приспособление и подвергаются вытяжке на 500—1000%. Затем ксантогенатная нить регенерируется обработкой горячей водой, которая может содержать к-ту или электролит. Получаемый вискозный шелк имеет прочность в сухом состоянии 1,7 *г/денье* и в мокром 1,2 *г/денье*; удлинение в сухом и мокром состоянии соответственно равно 28 и 43%. Благодаря высокой вытяжке титр волокна равен 0,3 *денье*. П.Ч.

27452 П. Удаление черных пятен из вискозных волокон. Кларк (Elimination of black specks from textile yarn. Clark Robert Ellis) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2686104, 10.08.54

Для предотвращения образования пятен на вискозных волокнах при их формовании в кислотной ванне к последней добавляется 0,01—0,1 % салицилового производного, напр., салицилальдегида, салицилэтаноламина, салициловой к-ты и др. Эти производные предотвращают образование черных осадков солей Pb на волокне, не изменяя свойств самого волокна. А. П.

27453 П. Производство волокон из сложных эфиров целлюлозы и других термопластичных веществ. Соутер, Хилл (Manufacture of filamentary materials of a cellulose esfer or other thermoplastic substance. Sowter P. F. C., Hill F. B.) [British Celanes Ltd]. Англ. пат. 720187, 15.12.54 [Summary Curr. Liter. Brit. Cotton. Ind. Res. Assoc., 1955, **35**, № 9, 322 (англ.)]

Волокна из ацетилцеллюлозы и других термопластичных в-в с разрывной прочностью >2 *г/денье* и удлинением $>14\%$ получают по мокрому способу прядения без дополнительной стадии релаксации. Волокна подвергают вытягиванию в коагуляционной ванне в основном в момент, когда еще сохраняется высокая пластичность полимера. Во время вытягивания необходимо тщательно регулировать натяжение нити в коагуляционной ванне, особенно вблизи выхода струек из фильеры. Скорость течения ванны в желобе должна лежать между скоростью истечения струек из отверстий фильер и скоростью вытягивания нити из желоба. А. П.

27454 П. Производство пряжи из ацетилцеллюлозы. Саутер, Хилл (Production of cellulose ester yarns. Sowter P. F. C., Hill F. B.) [British Celanese, Ltd]. Англ. пат. 706693, 7.04.54 [Brit. Rayon and Silk J., 1954, **31**, № 362, 77 (англ.)]

Для переработки ацетатного штапельного волокна необходимо, чтобы волокна имели прочность 2,0—2,5 *г/денье* и удлинение не ниже 15%. В англ. пат. 654900 описан способ формования таких волокон, полученных по мокрому способу прядения при применении в качестве прядильной ванны диэтиленгликольдиацетата. Было установлено, что гидролиз диэтиленгликольацетата как в коагулирующей ванне, так и во второй ванне, в которой происходит усадка волокна, протекает с образованием диэтиленгликольмоноацетата и свободной уксусной к-ты. Это вызывает изменение свойств волокон и затрудняет процесс формования. По данному патенту гидролиз можно замедлить, применяя коагулирующую ванну и ванну для последующей обработки волокна, содержащие определенные кол-ва ди- и моноацетата диэтиленгликоля. В патенте описаны также методы для поддержания требуемого состава прядильных ванн. П. Ч.

27455 П. Способ получения казеинового волокна. Ферретти (Verfahren zur Herstellung von Fäden oder Fasern aus Kasein. Ferretti Antonio). Пат. ФРГ 903737, 8.02.54 [Textil-Praxis, 1954, **9**, № 7, 673 (нем.)]

При прядении щел. р-ра казеина в кислую осадительную ванну, содержащую соль, сформованные волокна, задубленные при 25°, подвергаются дополнительной обработке в ванне для дубления при более высоких т-рах, преимущественно 70°. Г. С.

27456 П. Способ получения волокна из казеина. Ферретти (Verfahren zur Herstellung von Kaseinfäden oder-fasern. Ferretti Antonio). Пат. ГДР 905418, 1.03.54 [Textil-Praxis, 1954, **9**, № 7, 673 (нем.)]

Волокна получаются при прядении р-ра казеина в ванне, содержащей к-ту и соль, или в прядильных ваннах, применяемых для формования вискозных волокон. Сформованные волокна подвергаются дополнительной обработке в одной или нескольких солевых ваннах, содержащих одну или несколько нейтр. солей, или соответственно кислых солей, при добавке CH_2O в первую ванну или в одну из последующих ванн. К одной или нескольким ваннам, применяемым для дубления, добавляются соли Al. Уд. вес. ванн выше 1,180, содержание H_2SO_4 25 *г/л*. Г. С.

27457 П. Способ и аппаратура для вытягивания синтетических волокон в две стадии (Procédé et appareil d'étirage en deux stades de structures filamenteuses artificielles) [Du Pont de Nemours E. I. and Co. (USA)]. Франц. пат. 1022841, 11.03.53 [Bull. Inst. text. France, 1953, № 41, 137 (франц.)]

Патентуется способ вытягивания синтетич. линейных полимеров, главным образом полиэфиров, отличающийся тем, что вытягивание проводится в 2 стадии, причем волокно между обеими стадиями предохраняют от охлаждения. Аппарат для вытяжки состоит из пальца, пластины и 2 цилиндров. Волокно с питающей бобины наматывается на поверхность обогреваемого ролика, причем т-ра и скорость подбираются, так, чтобы обеспечить 1-ю стадию процесса вытягивания. Затем волокно поступает на горячую пластину, т-ра которой значительно выше т-ры пальца, и наматывается на 1-й холодный цилиндр; при этом осуществляется 2-я стадия вытяжки. Чтобы предохранить волокно от скольжения в процессе вытяжки, нить после 1-го цилиндра наматывается несколько раз на 2-й холодный цилиндр. П. Ч.

27458 П. Способ обработки полиамидов (Process for the treatment of polyamides) [Inventa A.-G. fur Forschung und Patentverwertung]. Англ. пат. 698337, 14.10.53 [Rubber Abstrs, 1954, **32**, № 1, 32 (англ.)]

Для повышения т-ры плавления пряжи и волокон из синтетич. линейных полиамидов пряжа или нить после вытяжки обрабатывается при 120—180° парами альдегида, напр. CH_2O или CH_3CHO, в отсутствие воды, в-в, вызывающих набухание нити, р-рителей или ката-

лизаторов. Процесс проводится в атмосфере инертного газа, напр. N_2, причем O_2 должен отсутствовать. Ткани, изготовленные из обработанной пряжи, а также кордная нить более устойчивы к действию повышенных т-р и, следовательно, более долговечны при эксплуатации. П. Ч.

27459 П. Авиваж вискозного шелка при непрерывной отделке (Perfectionnements à la fabrication de fils artificiels) [Svenska Rayon A. B.]. Франц. пат. 1064048, 10.05.54 [Bull. Inst. Text. France, 1954, № 50, 128 (франц.)]

Во время непрерывной отделки нить замасливается маслом, эмульгированным в воде с помощью катионоактивного или неионогенного эмульгатора. Эти эмульгаторы не реагируют с металлами и на поверхности деталей не откладываются осадки, способные загрязнять шелк. А. П.

27460 П. Дубление пленок, волокон и тканей из нецеллюлозных гидрофильных полимеров. Эванс, Лич, Милс (Hardening of films, fibres, filaments and fabrics made from non-cellulosic hydrophilic polymers. Evans J. G., Jeach J. H., Meals W. S.) [Bradford Dyers Association, Ltd]. Англ. пат. 716542, 6.10.54 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1955, **71**, № 1, 67 (англ.)]

Пленки или волокна из нецеллюлозных гидрофильных полимеров, напр. белков, поливинилового спирта, альгинатов или полиакрилатов, переводят в нерастворимое состояние обработкой их продуктами взаимодействия бисульфита щел. металла с моно- или полифункциональными органич. изоцианатами или изотиоцианатами, после чего обработанные волокна нагревают до т-ры разложения бисульфитцианата. П. Ч.

27461 П. Прядильная головка для формования волокон из расплава. Бонте (Spinnkopf zum Spinnen von künstlichen Fäden nach dem Stabschmelzverfahren aus hochpolymeren Stoffen. Bonte Friedrich). Пат. ГФР 894745, 26.10.53 [Textil-Praxis, 1954, **9**, № 3, 293 (нем.)]

Для формования волокон из расплава при загрузке смолы в форме палочек предлагается применить прядильную головку, входной канал которой соответствует размерам палочки, предназначенной для плавления. Этот канал книзу расширяется прямоугольно или эллиптически и вблизи фильеры вновь сужается до небольшой доли первоначального сечения. А. П.

27462 П. Способ изготовления фильер для формования синтетических волокон. Виттель (Verfahren zur Herstellung einer Spinndüse, insbesondere zur Erzeugung vollsynthetischer Fäden. Wittel Karl). Пат. ФРГ 896145, 9.11.53 [Metalloberfläche, 1954, 8, № 1, B13 (нем.)]

Поверхность отверстий фильеры изнутри покрывается слоем хрома с помощью проволочного анода, проложенного через центр отверстий. Анод изготавливается из никелевой проволоки, вытянутой до 15 μ толщины. При электролитич. хромировании поверхностей отверстий получается гладкая поверхность и можно уменьшить диаметр отверстий до любого размера. Кроме того, хромирование защищает отверстия фильеры от действия жидкого расплава. Поэтому условия прядения значительно улучшаются. А. П.

27463 П. Ткани, изготовленные без процесса ткачества. Осборн (Web-like material and method of making same. Osborne Fay H.) [C. H. Dexter and Sons, Inc.]. Канад. пат. 508539, 28.12.54

Тонкие, мягкие, очень пористые и легкие ткани без процесса ткачества получают следующим образом: в сильно разб. водн. суспензию, содержащую синтетич. искусств. волокна длиною 6 *мм* и более, добавляют 5—25% водонерастворимой Na-соли карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) со степенью замещения γ= 30—75 и содержащей 2—25% (от веса соли) водонерастворимых гелеобразующих частиц. Полученную массу выливают на движущуюся тонкую сетку, на которой волокна вместе с прилипшими к ним гелеобразными частицами натриевой соли КМЦ равномерно осаждаются, в результате чего на сетке образуются листы, которые затем сушат. При сушке водонерастворимая натриевая соль КМЦ связывает волокна в форме ткани. При всех операциях натриевая соль КМЦ не должна претерпевать хим. превращений или деструкции. Можно также применить смесь вискозных и синтетич. волокон, напр., сополимер винилацетата и винилхлорида. П. Ч.

См. также: 27237.

ЖИРЫ И МАСЛА. ВОСКИ. МЫЛА. МОЮЩИЕ СРЕДСТВА. ФЛОТОРЕАГЕНТЫ

27464. Состав и использование индийского чайного масла. Чакрабарти, Чакрабарти (The composition and utilisation of indian tea seed oils. Chakrabarty S. R., Chakrabarty M. M.), Indian Soap J., 1954, **20**, № 1, 16—19 (англ.); Sci. and Culture, 1954, **20**, № 4, 186—187 (англ.)

Изучен состав масла семян *Thea Sasanqua* (N. O. Theaceae), полученных из Darjeeling (M-1) и Assam (M-2). Экстракцией ядер (68% от веса семян) петр. эфиром (40—60°) получают прозрачное желтое масло, выход 33,5 и 23,4% от веса ядер, n_D^{40} 1,4640 и 1,4636; ИЧ 88,8 и 88,1 (по Вийсу 0,5 часа); сапонификационный эквивалент 298,9 и 296,4; неомыляемых 1,8 и 2,2%, свободных жирных к-т (считая на олеиновую) 1,7 и 4,1% для M-1 и M-2, соответственно. Состав масла исследовался: спектроскопически, низкотемпературной кристаллизацией и фракционированием в высоком вакууме. Найдено, что M-1 и M-2 содержат, соответственно (в %) к-ты: линолевую 22,3 и 22,0; олеиновую 59,0 и 58,7; насыщ. к-ты 18,7 и 19,3 (в том числе, миристиновую 11,60, пальмитиновую 86,63, стеариновую 1,77). Таким образом, установлено, что образцы имеют почти одинаковый состав. Результаты сильно отличаются от имеющихся в литературе данных для других разновидностей. Индийское чайное масло подобно арахидному маслу и может быть использовано для произ-ва гидрированного масла (Vanaspati), мыловарения и др. Н. Л.

27465. Тунговое масло. Баго (L'huile dite «de bois de chine». Bagot Y.), Peintures, pigments, vernis, 1955, **31**, № 1, 27—35 (франц.)

Обзор работ по изучению районов произрастания, экономики и произ-ва тунгового масла в Китае, США, Аргентине, Африке и Азии. Технология получения и обработки масла, оборудование. Б. Ш.

27466. Характеристики местных сортов тунговых масел. Холмс, Пак, Майнор, Мак-Кинни (The characteristics of domestic tung oils. Holmes Raiford L., Pack Frank C., Minor Jacob C., McKinney R. S.), J. Amer. Oil Chemists Soc., 1954, **31**, № 10, 417—418 (англ.)

Определены наиболее важные физ. и хим. характеристики тунговых масел. Приведены средние данные (для 74 образцов масел): содержание элеостеариновой к-ты (**I**) 78,7% (α—**I** 77,6% и β—**I** 1,0%), n_D^{25} 1,5173, n_g^{25} 1,5452, оптическая дисперсия 0,02775, кислотное число 1,03, тепловая проба (время, требуемое для желатинирования при 282°) 11,8 мин., водородное число 230,2, ИЧ по Вийсу 162,2 (для 50 образцов масел); d_{25}^{25} 0,9364, вязкость при 25° 2,20 *cm*,

неомыляемых 0,38%, летучих 0,06%, число омыления 192,0, цвет (по стандарту Гарднера) 3—8. Так как присутствие I и высокие значения показателя преломления, оптической дисперсии и тепловой пробы отличают тунговое масло от других растительных масел, были найдены коэфф. соотношения между содержанием I и этими показателями, любой из которых может применяться для приблизительной оценки содержания I в тунговом масле. М. К.

27467. Компоненты жирных кислот и глицеридов кокосового масла. Дейл, Мира (The component fatty acids and glycerides of coconut oils. Dale Amy Pauline, Meara M. L.), J. Sci. Food and Agric., 1955, **6**, № 3, 162—166 (англ.)

Изучен состав жирных к-т и глицеридов трех образцов кокосового масла: индонезийского (ИМ), с Соломоновых о-вов (СМ) и цейлонского (ЦМ). Исследованные образцы масла имели (ИМ, СМ и ЦМ, соответственно): сапонификационный эквивалент 214,7; 214,8; 223,6; и. ч. 9,0; 8,1; 8,2; свободных к-т (считая на лауриновую, в %) 4,1; 4,6; 0,6; неомыляемых (в %) 1,2; 1,4; 0,7. Состав смеси жирных к-т был определен фракционированной перегонкой полученных из них метиловых эфиров, состав глицеридов — кристаллизацией из ацетона. Найдено, что смесь жирных к-т содержит (ИМ, СМ и ЦМ соответственно): насыщ. к-ты (в %) C_6— 0,2; 0,3; —; C_8— 7,7; 8,1; 7,3; C_{10}— 9,7; 8,1; 7,5; C_{12}— 45,0; 46,3; 47,8; C_{14}— 18,0; 17,4; 18,9; C_{16}— 8,4; 8,6; 7,6; C_{18}— 3,7; 2,0; 2,5; C_{20}— —; 1,5; 0,4; олеиновую к-ту — 5,8; 5,5; 6,3 и линолевую к-ту— 1,5; 2,2; 1,7. При изучении состава глицеридов ИМ найдено, что смесь глицеридов содержит 21 смешанный триглицерид, из которых только 4 присутствуют в кол-ве ~ 10% и более (9,6% капродилаурина, 15,2% миристодипальмитина, 9,8% капролауромиристина и 12,7% лауромиристопальмитина(стеарина). Смесь глицеридов содержит также 5,0% каприлодилаурина, 7,4% пальмитодилаурина, 6,0% каприлокапролаурина, 7,6% каприлолауромиристина, 3,5% каприлолауропальмитина(стеарина), 4,8% капролауропальмитина(стеарина), 5,5% олео(линолео)каприлолаурина, 3,9% олео(линолео)капролаурина, 4,0 олео(линолео)лауромиристина, 2,0% олео(линолео)лауропальмитина(стеарина) и др. тринасыщ. и динасыщ.-мононенасыщ. триглицериды в кол-вах менее 1%. Н. Л.

27468. Быстрый способ определения масличности в масличных семенах. Франсуа, Блейхер (Méthode rapide de dosage de l'huile dans les graines oléagineuses. Francois M.-Th., Bleicher G.), Compt. rend. Acad. agric. France, 1954, **40**, № 8, 314—316 (франц.)

Описываемый способ основан на практически полном вскрытии клеток и извлечении масла р-рителем, что осуществляется в спец. лабор. дробилке, снабженной мешалкой из нержавеющей стали (15 000—18 000 об/мин.). Сюда же добавляется и р-ритель (петр. эфир). Для семян типа льняных, рапсовых, арахисных и подсолнечных достаточна 3-кратная обработка по 3 мин. р-рителем в указанной дробилке-мешалке, а для жестких и высокомасличных семян рекомендуется предварительное измельчение в сухом виде. Общая продолжительность процесса, включая центрифугирование и удаление р-рителя, 25 мин. Указано, что предлагаемый способ точнее метода с применением прибора Сокслета. А. Я.

27469. Опыты извлечения масла авокадо. Мартиненги (Prove di estrazione dell' olio di abacate. Martinenghi G. B.), Olii miner, grassi e saponi, colori e vernici, 1954, **31**, № 9, 170—174 (итал.)

Предложен способ извлечения масла из мякоти плодов *Persea gratissima* (авокадо) по схеме прессование — экстракция технич. гексаном с дополнительными операциями по нагреву мякоти плодов и выжимок и их обезвоживанию (влажность мякоти — 78,2%, масличность 8,4%). Масло в целом при т-ре окружающей среды имело мазеобразную консистенцию и содержало 11,5% неомыляемых, масло первого прессования — жидкое (5% неомыляемых), экстрагированное гексаном — твердое (34,9% неомыляемых). Прессовое, экстракционное (после форпрессования) и экстракционное (без форпрессования) масла имеют соответственно: кислотное число 1,31; 2,0 и 5,0; коэфф. омыления 191,5; 153,5 и 173,0; ИЧ (по Вийсу) — 83,9; 90,5 и 83,5. А. Я.

27470. О способах переработки влажных выжимок оливок. Монтефредине (La lavorazione delle sanse umide ed il processo Cinquina — I. T. T. S. A. Montefredine Antonio), Olivicoltura, 1953, **8**, № 10, 5—16 (итал.)

Описаны результаты опытов, выполненных с целью создания экстракционного метода переработки оливковых выжимок. Представлены схема установки и описание разработанного процесса. Экстракция велась при пониженном давл.— 0,02 *ат*. Лучшим р-рителем оказался бзл. При среднем исходном содержании масла в выжимках 6,36% удалось получить среднюю масличность остатка 0,63%. На основе этих опытов был разработан проект заводской установки мощностью в 5 *т/сутки* с двумя экстракторами. Анализируется другой процесс переработки влажных выжимок с использованием хлорированного р-рителя, где экстракции предшествует дегидратация, необходимость которой автор оспаривает на основе эксперим. данных и теоретич. соображений. Полученное по этому способу масло обладает большой влажностью и высоким содержанием нежировых в-в. А. Я.

27471. Рафинация масла семян *Masua ferrea* **L. Кастури, Мурти, Ийер** (Refining of nahor seed oil. Kasturi T. R., Murty N. L. Narayana, Iyer B. H.), J. Scient. and Industr. Res., 1954, **B13**, № 6, 453—454 (англ.)

Изучался состав масла (М) семян *Mesua ferrea* L. и предложен хроматографич. метод его рафинации. М было получено экстракцией CCl_4 из обрушенных семян с выходом 77%. М вязкое, красного цвета, с плохим запахом; d_{27}^{27} 0,9598; n_D^{27} 1,4780; кислотное число (КЧ) 6,08; число омыления (ЧО)208,6; ИЧ 88,4; число Рейхерта-Мейссля 4,8; число Поленске 0,5; неомыляемых 2,9; α^{27} + 2,47 (в $CHCl_3$); число Геннера 90,4. Очистка М обработкой отбельными землями, серной к-той и обесцвечивание углем не эффективны. Для хроматографирования 10 *г* М растворяют в пятикратном по весу кол-ве CCl_4 и пропускают через колонку со 100 *г* окиси алюминия. Получают 7,5—8 *г* М, не имеющего цвета, вкуса и запаха, пригодного для произ-ва мыла; d_{27}^{27} 0,9381; n_D^{27} 1,4705; КЧ нет, ЧО 199,8, ИЧ 80,0, неомыляемых нет, уд. вращение отсутствует. Те же результаты получаются при применении петр. эфира (т. кип. 45—65°) в качестве р-рителя. При исследовании смеси жирных к-т сырого М найдено, что она содержит (вес. %): 0,18 миристиновой, 12,49 пальмитиновой, 13,50 стеариновой, 59,84 олеиновой и 13,95 линолевой к-ты. Вероятный состав глицеридов (в %): тринасыщ. 6,39; пальмитостеароолеин 6,12; дипальмито-олеин 6,09; дистеаро-олеин 6,12; стеародиолеин 12,57; пальмито-диолеин 12,69; линолео-диолеин 28,53; триолеин 21,47. Н. Л.

27472. Жиры из рыбы *Hoplostethus islandicus*. **Кауфман, Готшальк** (Über die Körperöle des Fisches *Hoplostethus islandicus*. Kaufmann H. P., Gottschalk E.), Fette und Seifen, **1954**, **56**, № 7, 512—518 (нем).

Содержание жира (в %): в черепномозговой полости 71,3, в пузыре 86,6, в мякоти 8,0, в печени 17,2, в икре 6,7. Все жиры — жидкие, желтого цвета. Жир из печени при отстаивании выделяет белые кристаллы, а жир из мякоти разделяется на 2 слоя: верхний желтый, а нижний — темнокоричневый, вязкий. Неомыляемых в жире из черепномозговой полости, мякоти и пузыря >45%, а жир из печени и икры состоял преимущественно из жирных к-т (76,8—82,4%). Физ. и хим. показатели жира из рыбы: n^{20} 1,4640—1,4805; ИЧ 78,2—149,0; родановые числа 67,6—89,6; числа омыления 148,3—201,2; эфирные числа 145,9—188,5 (более высокие показатели относятся к жиру из печени и икры). Низкотемпературной кристаллизацией до —63° выделены отдельные фракции жирных к-т. Фракция при т-ре кристаллизации —30° состояла преимущественно из насыщ. к-т (пальмитиновой и стеариновой) и лишь из небольшого кол-ва олеиновой к-ты (ИЧ 50,4—76,7). Средняя фракция при т-ре кристаллизации от —50 до —60° состояла преимущественно из олеиновой к-ты и лишь из небольших кол-в миристиновой, лауриновой и каприновой к-т (ИЧ 82,6—89,5). Последняя фракция при т-ре кристаллизации ниже —60° состояла главным образом из высоконенасыщ. к-т (ИЧ 114,3—290). Такие же результаты получены при хроматографировании на бумаге. Показано отсутствие в неомыляемом углеводородов и сколько-нибудь значительных кол-в стеринов и высокоплавких алифатич. спиртов. Г. Ф.

27473. **Химический состав жира брыжейки рыбы** *Leporinus affinis* **(Boga). Бреннер, Куалья, Каттанео** (Composicion quimica de la grasa mesenterica del *Leporinus affinis* (Boga). Brenner Rodolfo R., Quaglia Salvador A., Cattaneo Pedro), An. Asoc. quím. argentina, 1954, **42**, № 4, 192—212 (исп.; рез. англ.)

Определен хим. состав жира брыжейки пресноводной рыбы *Leporinus affinis* (Boga) (ИЧ 93,5, число омыления 196,1) с применением спиртосвинцового и ацетонолитиевого методов с последующей дистилляцией метиловых эфиров жирных к-т. Состав жирных к-т (в %): миристиновая 2,46, пальмитиновая 23,57, стеариновая 7,76, арахидоновая 0,62, тетрадециленовая 0,58, гексадециленовая 10,49 и ненасыщ. к-ты C_{16}(—6H) 0,23, C_{18}(—2,6H) 34,13, C_{20}(—5,6H) 14,32 и C_{22} (—8,1H) 5,74. Совпадающие результаты получены при спектрофотометрич. исследовании жирных к-т, изомеризованных нагреванием до 180° их щел. солей в этиленгликоле. Г. Ф.

27474. **Высоконенасыщенные жирные кислоты. II. Фракционирование с помощью комплексных соединений с мочевиной. Абу-Наср, Потс, Холман** (Highly unsaturated fatty acids. II. Fractionation by urea inclusion compounds. Abu-Nasr Ahmed M., Potts William M., Holman Ralph T.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1954, **31**, № 1, 16—20 (англ.)

С помощью мочевины проведено выделение жирных к-т и эфиров рыбьего жира и свиной надпочечной железы и обогащение полиненасыщ. к-т. При увеличении ненасыщенности соединений понижается их способность связываться в комплексы с мочевиной, причем к-ты дают меньший выход комплекса, чем их эфиры. Низкая т-ра способствует р-ции образования комплексов. Часть I см. РЖХимБх, 1955, 6090. Г. М.

27475. **Высоконенасыщенные жирные кислоты. III. Выделение метилового эфира эйкозапентаеновой кислоты, этилового эфира докозапентаеновой кислоты и этилового эфира докозагексаеновой кислоты из эфиров масла тресковой печени с помощью хроматографии. Абу-Наср, Холман** (Highly unsaturated fatty acids. III. Isolation of methyl eicosapentaenoate, ethyl docosapentaenoate, and ethyl docosahexaenoate from cod liver oil esters by chromatography. Abu-Nasr Ahmed M., Holman Ralph T.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1954, **31**, № 2, 41—45 (англ.)

Из жира тресковой печени выделены докозагексаеновая к-та (I) и ее этиловый эфир (II), этиловый эфир докозапентаеновой к-ты (III) и метиловый эфир эйкозапентаеновой к-ты (IV). **I** и **II** выделены с помощью распределительной хроматографии с применением системы древесный уголь — изопропанол — метиловый эфир бегеновой к-ты, **III** — методом адсорбционной хроматографии на силикагеле с р-рителем петр. эфир — хлороформ. Для выделения **IV** применялся комбинированный метод распределительной и адсорбционной хроматографии. Г. М.

27476. **Окислительные изменения свиного жира в процессе его переработки. Кофман М. Ш., Левитская В. М.,** Сб. студ. работ Моск. технол. ин-та мясной и молочной пром-сти, 1955, № 3, 72—74

Изучались окислительные изменения, происходящие в свином жире при вытопке его в горизонтальных котлах и в центробежной машине системы Ануфриева, Вечканова и Землянникова. Установлено, что характер окислительных изменений является одинаковым для всех способов его переработки. Дана сравнительная характеристика окислительных изменений в процессе обработки жира обоими способами. Показаны глубина и интенсивность окислительного процесса на определенных этапах технологич. переработки жира. Л. Ш.

27477. **Влияние содержания перекисных соединений с свином смальце на результаты его хранения в холодильниках. Доманский** (Wływ zawartości połączeń nadtlenowych na trwałość smalcu przy składowaniu w pomieszczeniach chłodzonych. Domanski A.), Przem. spożywczy, 1955, **9**, № 1, 22—24 (польск.)

Пробы смальца с различным содержанием перекисных соединений, подвергнутые хранению в холодильниках, исследовались ежемесячно, в течение всего времени хранения, органолептически (на вкус и запах) и аналитически (р-ция Крейса, КЧ и перекисное число (ПЧ)). Вывод: на длительное хранение (>4 месяцев) можно направлять смальц с ПЧ ≯1,5; смальц с ПЧ > 1,5, но ≯ 2,0 можно хранить максимум 2 месяца; при ПЧ > 2,0, смальц следует направлять непосредственно на потребление. Л. Ш.

27478. **Стабилизация животных жиров противоокислителями. Дьюган, Маркс, Остби, Уайлдер** (The stabilization of animal fats with antioxidants during rendering. Dugan L. R., Jr, Marx Lotte, Ostby Paul, Wilder O. H. M.), J. Amer. Oil Chemists Soc., 1954, **31**, № 2, 46—49 (англ.)

Изучена стабилизация жиров противоокислителями (ПО) при переработке сырья на опытной установке и в производственном масштабе, причем изменялись кол-ва сырья и ПО, время вытопки, давление внутри котла и в паровой рубашке; в двух сериях опытов к сырью добавлялся посторонний жир. В качестве ПО применяли бутилированный оксианизол (I) и 2,6-ди-*трет*-бутил-*n*-крезол (II) в кол-ве 0,005 и 0,01% в расчете на жир, порознь, в комбинации друг с другом, без добавки и с добавкой лимонной к-ты (III). Стойкость жира определялась по перекисным числам, стойкость мяса — ускоренным способом, основанным на образовании летучих карбонильных соединений (см. РЖХим, 1954, 33515). При вытопке жира из внутренностей свиньи с добавкой 10% нестабилизированного свиного жира от веса загрузки, при атмосферном давлении, ввод 0,01% I после вытопки жира повышал

его стойкость в 1,6—3 раза против контроля, а до вытопки жира — в 10—20 раз. Соответственно повышалась и стойкость мяса. При вытопке с добавкой меньшего кол-ва жира установлено, что чрезмерная продолжительность процесса снижает стойкость жира, а добавка 0,01% I до вытопки повышает стойкость примерно в 3 раза. Вытопка без добавки жира в присутствии смесей ПО (I и III, I и II, II и III) дала значительно худшие результаты, против прежних, за исключением случая, когда в котле случайно поднялось давление до 2,4 *ат*. При вводе смеси I и III (по 0,005%) до вытопки, стойкость жира повысилась в 400 раз против контроля. В других случаях наилучшие результаты получены были при комбинировании всех трех ПО. При опытах в производственных условиях со смешанным составом сырья контрольные образцы показали большую стойкость и без ввода ПО, ввод же 0,01% I до вытопки повышал стойкость жира в 4—6 раз. А. Я.

27479. **К переработке рапсовых семян.** Л е с ю н с **А. А.** Маслоб.-жир. пром-сть, 1955, № 1, 29

Гидрогенизация рапсового масла затруднена тем, что в процессе переработки рапсовых семян в масло, помимо фосфатидов, переходит и кротонильное эфирное масло, образующееся в результате гидролиза глюкозида семян в присутствии фермента мирозина. Показано, что кол-во переходящих в рапсовое масло указанных нежировых в-в зависит от технологич. режима переработки семян и может быть уменьшено при понижении т-ры прессования мезги. Лучше гидрируется форпрессовое рапсовое масло, дающее светлый саломас. Из масла окончательного прессования получается саломас серо-зеленого цвета. Г. Ф.

27480. **Получение жирных спиртов каталитическим гидрированием под высоким давлением.** Х е ф е л и (Préparation des alcools gras par hydrogénation catalytique sous haute pression. H a e f e l i R. J.), Chimia, 1953, **7**, № 11, 255—258 (франц.)

Описано получение высших алифатич. спиртов каталитич. гидрированием кокосового, пальмоядерного масла и высших жирных к-т под разными давлениями при 280—320°. Установлено, что ниже 280° гидрирование заметно замедляется, а выше 320° идет глубокое гидрирование до парафинов, наличие которых $>2\%$ делает спирты непригодными для образования соответствующих сульфатов. Предлагается хроматографический метод (адсорбент — силикагель) быстрого колич. определения парафинов в спиртах. Для получения катализатора применяется: окись хрома, или хроматы, бихроматы, $Cu(NO_3)_2$ или $CuSO_4$ и водн. NH_3. Р-ция, протекающая в водн. среде, характеризуется следующим ур-нием: $Cu(NO_3)_2 + CrO_3 + 3NH_3 + 2H_2O \rightarrow Cu(OH)\cdot NH_4\cdot CrO_4 + 2NH_4NO_3$. Осадок отделяют от р-ра, тщательно промывают, высушивают, сухое в-во измельчают и прокаливают при т-ре выше 550°, но ниже 800°, причем протекает р-ция: $2Cu(OH)\text{-}NH_4CrO_4 \rightarrow Cr_2O_3\cdot 2CuO + N_2 + 5H_2O$. В отходящих газах наблюдаются заметные кол-ва N_2O, NO_2, N_2. Полученный катализатор содержит 39,9% Cu и 29,2% Cr. Активность его зависит от чистоты исходных материалов и тщательности соблюдения температурного режима при изготовлении и теряется по мере восстановления окисей меди до металлич. Cu. Н. П.

27481. **Новый метод расщепления жиров с применением перколяции.** М а р т и н е н г и (Un nuovo procedimento di scissione dei grassi per percolazione. M a r t i n e n g h i G. B.), Olearia, 1955, **9**, № 1—2, 13—20 (итал.; рез. франц., англ., нем.)

Жир в течение 2 час. нагревают в автоклаве острым паром под давлением не ниже 20 *ати*. За это время жир расщепляется примерно на 80%. Через 2 часа острый пар закрывают и подают подогретую воду, распыляя ее через форсунку, в верхнюю часть автоклава. Вода проходит предварительно через теплообменник, в котором давление больше, чем в автоклаве. Распыленная вода проходит через весь слой жира, растворяя глицерин, и непрерывно отводится через низ автоклава. Непрерывный поток свежей воды создает условия для достижения наибольшей глубины расщепления. Полный оборот автоклава, считая загрузку и выгрузку его, составляет 6 час. Глубина расщепления при давл. 20 *ати* не менее 95%; при 25 *ати* — 96% и 30 *ати* — 97%. Конц-ия глицериновой воды 12—15%. Ф. Н.

27482. **Разделение жирных кислот совместной кристаллизацией с мочевиной.** С е п л а к и (Zsírsavak szétválasztása karbamidos adduktképzés útján. S z é p l a k y M i k l ó s), Élelm. ipar, 1955, **9**, № 2, 61—65 **(венг.)**

При разделении жирных к-т подсолнечного масла путем последовательных кристаллизаций с мочевиной при избытке к-т с последующим разрушением кристаллич. комплекса горячей водой уже в 1-й стадии рафинат (жидкая фаза) полностью освобождается от насыщ. соединений, частично — от олеиновой к-ты. Дальнейшие стадии ведут лишь к незначительному обогащению рафината линолевой к-той за счет удаления олеиновой к-ты. Аналогичные результаты получены при рафинации технич. олеина и искусств. смесей. Г. Ю.

27483. **Старые и новые заменители глицерина.** П е п е н - Л е а л л ё р (Succedanés anciens et nouveaux de la glycerine. P e p i n L e h a l l e u r J e a n), An. Acad. brasileira cienc., 1954, **26**, № 1, 75—82 (франц.)

Обзор некоторых заменителей глицерина: а) «глицероген», состоящий из 40% глицерина, 40% гликоля и 20% шестиатомных спиртов; б) смесь глицерина и пропиленгликоля; в) сорбит, получаемый гидрогенизацией глюкозы; г) диэтиленгликоль, пропиленгликоль, конц. р-ры хлористого кальция, лактаты натрия и калия. Библ. 34 назв. Ф. Н.

27484. **Новая конструкция понизителя давления.** **Б у х а р и н В. В.**, Маслоб.-жир. пром-сть, 1953, № 9, 24—25

Описана новая конструкция понизителя давления при выпуске смеси жирных к-т и глицериновой воды из автоклавов безреактивного расщепления жиров в приемники. Д. Х.

27485. **К рефрактометрии жиров. I. Исследования гетерогенных систем.** Т и м е (Zur Refraktometrie von Fetten I: Untersuchungen in gemischt-phasigen Systemen. T h i e m e J. G.), Fette und Seifen, 1954, **56**, № 5, 286—291 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Описан метод исследования жиров и жирных к-т, заключающийся в измерении n_D жидкой фазы при различных т-рах — ниже т-ры плавления и без предварительного отделения твердой фазы. Наблюденные n_D были пересчитаны к 40°. Построены графики n_D^{40} жидкой фазы в зависимости от т-ры, при которой производилось определение n_D жира. Обсуждается вид этих кривых, зависимость его от различных факторов (предварительной термич. обработки жира, отверждения жира и др.) и возможность их применения для исследования жиров. Н. З.

27486. **К рефрактометрии жиров. II. Принцип рефрактометрии многофазных систем.** **К а у ф м а н, Т и м е** (Zur Refraktometrie der Fette II: Das Prinzip der Mehrphasen-Refraktometreie. K a u f m a n n H. P., T h i e m e J. G.), Fette, Seifen, Anstrichmittel., 1954, **56**, № 12, 990—996 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

По ранее описанному методу (см. предыдущий реф.), проведены рефрактометрич. исследования различных

натуральных жиров и восков, состоящих из твердой и жидкой фаз. Приведены кривые зависимости коэфф. преломления (КП), пересчитанного к одной т-ре, от т-ры жира, данные по сравнительному определению КП жидкой части жира, твердой его части и жира в целом и подсчету КП жира по КП его жидкой и твердой частей. Дан способ определения соотношения фаз в жире по КП, а также описан ряд других возможных применений указанного метода рефрактометрии для анализа жиров и восков. Н. З.

27487. Новый раствор — эталон для открытия кунжутного масла. Романи, Валентинис (Nuova soluzione di confronto per la valutazione dell'olio di sesamo impiegato come rivelatore. Romani Bruno, Valentinis Gastone), Olii miner., grassi e saponi calori e vernici, 1955, **32**, № 1, 8 (итал.)

Предложен новый эталонный р-р для определения цветности кунжутного масла, содержащий 10 *мл* 0,05 об. %-ного р-ра красителя бордо R, 0,10 *мл* 5 об. %-ного р-ра бихромата калия и 2 *мл* вазелинового масла, взамен установленного эталона цветности для видоизмененной пробы Бодуэна. А. Я.

27488. Краткая история способов производства, применяемых в маргариновой промышленности. Конуэй (A brief history of production methods used in the margarine industry. Conway L. F.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1954, **31**, № 6, 30—31 (англ.)

27489. Современные методы производства маргарина. Бурке (Moderne Marganire-Herstellungsverfahren. Burke H.), Fette und Seifen, 1954, **56**, № 5, 309—316 (нем.)

Обзор. Библ. 14 назв. Г. Ф.

27490. Некоторые новые методы производства мыла. Вабич (Neki novi uredaji za proizvodniu sapuna. Vabic Vladimir), Kemija u industriji, 1954, **3**, № 2—3, 79—82 (хорв.)

Схема произ-ва и основные техно-экономич. показатели процесса получения мыла по Гоффману. Метод произ-ва мыла по Маццони. Л. П.

27491. Способ Маццони (производства мыл). Фок (Das Mazzoni-Verfahren. Fock Miloš), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1955, **81**, № 4, 79—82 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Описаны преимущества изготовления мыл по непрерывному методу Маццони. Качество мыла, приготовленного этим способом, выше, расход электроэнергии ниже на 50%, тепла — ниже на 70%. Установка с выработкой 2 *т* мыла в 1 час обслуживается только одним рабочим. З. М.

27492. Применение ионного обмена при быстром определении содержания жирных кислот в мыле. Датта, Мукхерджи (Use of ion-exchange in rapid estimation of fatty acids in soap. Dutta Digbijoy, Mukherji B. K.), Indian Soap J., 1955, **20**, № 7, 187—188 (англ.)

Предложен легкий и быстрый метод определения жирных к-т в мыле, основанный на ионном обмене. Мыло растворяют в 95%-ном спирте и пропускают через слой предварительно подготовленного сульфоугля (высота слоя 15,2 *см*, диам. 1,27 *см*). Уголь размером —30, +60 меш 4 часа варят с H_2SO_4 на паровой бане. Затем порошок отмывают от к-ты, сушат на воздухе, выщелачивают 0,1 н. HCl до тех пор, пока кон-ции к-ты во входящем и вытекающем р-рах не сравняются, и отмывают от Cl^-. Спирт. р-р мыла (1,5 *г* в 150 *мл* нейтр. спирта) пропускают через слой со скоростью 30 капель/мин. Собирают фракции по 25 *мл* и титруют 0,1 н. NaOH. Первую и последнюю фракции отбрасывают, так как в угле частично присутствует вода, вытесняемая р-ром, и ~15 *мл* абсорбируется углем. Всего титруют 100 *мл* (≡1 *г* мыла). При сравнении со стандартным методом определения получено расхождение в 0,6%. М. П.

27493. История моющих средств. Часть II. Лафлин (Cleaning through the ages. Part II. Laughlin Thos D.), Mod. Sanit., 1953, 5, № 11, 26—29 (англ.)

Обзор возникновения и развития моющих средств. Часть I см. РЖХим, 1955, 1373. Н. С.

27494. Роль фосфатов при стирке. Граупнер (Die Bedeutung der Phosphate für die Wäscherei. Graupner Werner), Textil- und Faserstofftechnik, 1954, **4**, № 12, 731—734 (нем.)

Добавка пирофосфата, гексаметафосфата и триполифосфатов к моющим средствам (алкил- или арилсульфаты и сульфонаты) резко усиливают их действие при стирке. Фосфаты уменьшают жесткость воды, регулируют pH среды, а гексаметафосфат снижает зольность стираемых изделий. При добавке ~80% фосфатов к алкиларилсульфонатам моющая сила 100 условных единиц (при стирке без добавки фосфатов) увеличивается до 1000 единиц. Действие сульфатов значительно слабее. А. П.

27495. Синтетические детергенты. Мехта (Synthetic detergnets. Mehta T. N.), Indian Soap J., 1953, **19**, № 2, 34—43 (англ.)

Очерк развития пром-сти синтетич. детергентов по их отдельным группам (сульфированные масла, амиды и сложные эфиры, алкиларилсульфонаты, сульфаты высших спиртов, алкилсульфонаты). Д. Х.

27496. Химия вспомогательных неионогенных веществ. Применение их в текстильной промышленности. Хаппе (La chimie des adjuvants non-ioniques. Leurs emplois dans l'industrie textile. Happe Wilil), Rayonne et fibres synthét., 1953, **9**, № 9, 89, 91, 93, 95, 97, 99 (франц.)

Приводится классификация вспомогательных в-в, применяемых для отделки текстильных материалов. Рассматриваются методы синтеза и хим. свойства полигликолевых эфиров. П. Ч.

27497. Сравнительное моющее действие некоторых наполненных полиэтиленоксиалифатических эфиров. Карабинос, Бартелс, Капелла (Comparative detergency of several built polyethenoxy aliphatic ethers. Karabinos J. V., Bartels G. E., Kapella G. E.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1954, **31**, № 10, 419—420 (англ.)

Испытанные моющие средства состояли (в %) из 20 полиэтеноксиэфиров, 20 пирофосфата, 20 триполифосфата, 39 углекислой соды и 1 карбоксиметилцеллюлозы. Наилучшее моющее действие оказалось у соединений, в которых на 1 вес. ч. жирных спиртов или жирных к-т приходится 2 вес. ч. окиси этилена. Ф. Н.

27498. Свойства, действие и применение синтетических моющих средств. Чакерт (Eigenschaften, Wirkung und Anwendung synthetischer Waschmittel. Tschakert Hans E.), Melliand Textilber., 1955, **36**, № 1, 101—103 (нем.)

Обзор свойств синтетич. моющих средств, методов определения их моющей способности (смачивающая способность, эмульгирующее и диспергирующее действие, пенообразование и т. д.), а также основные данные о требованиях к хим. составу синтетич. моющих средств. П. Ч.

27499. Изучение моющего действия и других свойств солей алкилсульфокислот. Бене (Alkilszulfonátok mosóhatásának és egyéb tulajdonságainak vizsgálata. Bene Ernö), Magyar kémiai folyóiratt, 1953, **59**, № 1, 6—11 (венг.)

Сравнение смачивающей способности, диспергирующего и защитно-коллоидного действия, растворяющей способности, вспенивания сульфированных вен-

герских солярового (СМ) и керосинового (КМ) масел, а также сульфированных высокомолекулярных жирных спиртов с аналогичными свойствами моющих средств, изготовленных за границей (мерзолат Н, некал ВХ, тилоза HBR), показывает полную применимость первых в качестве моющих средств. Алкилсульфокислоты образуют пену, устойчивую в жесткой воде (особенно КМ). Пробные стирки показывают, что моющее действие СМ и КМ проявляется при pH > 9. С ростом т-ры (до $\sim 90°$) моющее действие растет, для жирных спиртов оно всегда немного больше, чем для алкилсульфокислот. При прибавлении СМ к мылу максимум моющего действия достигается при содержании 10% СМ. При прибавлении СМ к моющим порошкам моющее действие последних увеличивается и при замещении 50% мыла. Максимум моющего действия, изготовленного с СМ моющего порошка, достигается при конц-ии 1—1,5 *г/л*. В жесткой воде СМ дает металлич. мыло, легко удаляемое с вымываемого изделия. Г. Ю.

27500. Дегидратированные фосфаты натрия. Хафорд (Molecularly dehydrated sodium phosphates. Hafford B. C.), Industr. and Engng Chem., 1954, **46**, № 9, 1938—1942 (англ.)

Указано, что в качестве составных частей моющих и очищающих средств находят применение тетрапирофосфат, триполифосфат и гексаметафосфат натрия. Наибольшее распространение получил триполифосфат натрия, произ-во которого в США в 1953 г. достигло более 400 000 *т*. Ф. Н.

27501. Неионогенные моющие средства. Елинек, Мейхью (Nonionic detergents. Jelinek Charles F., Mayhew Raymond L.), Industr. and Engng Chem., 1954, **46**, № 9, 1930—1934 (англ.)

Производство неионогенных моющих средств, получаемых конденсацией окиси этилена с соединениями, имеющими активный водород, достигает в США 40 000 *т* в год. Для повышения пенообразующей способности к неионогенным моющим средствам прибавляют продукты конденсации жирных к-т с этаноламинами и затем добавляют комплексные фосфаты и карбоксиметилцеллюлозу. Ф. Н.

27502. Производство во Франции синтетических моющих средств из нефти. Инскип, Мюссар (French synthetic detergents from petroleum. Inskeep Gordon C., Mussard Alex), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 1, 2—10 (англ.)

27503. Жирорасщепляющие и поверхностноактивные вещества из нафталина, дифенила, бутанола и серной кислоты. Фукудзуми, Одзаки, Ямада (ナフタリン，ジフエニル，ブタノール，硫酸等より試製せる油脂分解劑及び界面活性劑・福住一雄，尾崎新平，山田裕），工業化學雜誌，Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1953, **56**, № 2, 114—115 (япон.)

Исследовались жирорасщепляющие и поверхностноактивные свойства продуктов, приготовленных из нафталина, дифенила, бутилового спирта и серной к-ты. Жирорасщепляющая способность испытанных продуктов выше, чем у «контакта» немецкого произ-ва, а поверхностноактивные свойства выше, чем у «неколя» (бутилнафталинсульфонат натрия). Ф. Н.

27504 К. Производство мыл и моющих средств. Демченко П. А. Киев, Гостехиздат УССР, 1954, 188 стр. с илл. 4 р. 55 к.

27505. П. Процесс обработки растительного масличного сырья. Данкли (Process for the treatment of oilbearing vegetable material. Dunkley M. E.). Англ. пат. 715352, 15.09.54 [Paint, Oil and Colour J., 1954, **126**, 2921, 814 (англ.)]

Для получения высоких выходов масла из семян растений (напр., кокосовых орехов) и предупреждения прогоркания семена сушат в сухой ($< 2\%$ влаги) атмосфере, содержащей продукты неполного сгорания углеводородов, которые препятствуют вредному действию биохимич. катализаторов. Соевые бобы могут быть размолоты в этой атмосфере. С. П.

27506 П. Процесс и аппарат для непрерывной гидрогенизации масел и жирных кислот. Брегман (Procédé et appareil pour l'hydrogénation continue d'huiles et d'acides gras. Bregman Berhard) [Bamag Ltd]. Франц. пат. 1069690, 12.07.54 [Chimie et industrie, 1954, **72**, № 5, 974 (франц.)]

Процесс непрерывной гидрогенизации состоит в том, что в циркулирующую смесь жира с катализатором подают водород (в направлении, перпендикулярном движению потока) с такой скоростью, чтобы все время сохранилось равномерное распределение катализатора в жире для обеспечения максим. контакта между ними и водородом. Е. К.

27507 П. Вискозиметр для растительных, животных и минеральных масел. Хёплер, Хёплер (Viskosimeter für pflanzliche, tierische und mineralische Öle. Höppler Anita, Höppler Fritz). Пат. ГДР 6362, 22.01.54

Патентуется переносный вискозиметр для небольших образцов, с точностью измерений $\pm 10\%$. В вертикальном трубчатом корпусе вискозиметра в верхней части помещается направленная вниз, закрепленная конусообразная поверхность, а под ней по оси тарельчатая часть с параллельной поверхностью, приправленной относительно конусообразной поверхности с точностью в несколько угловых минут, служащей для приема нескольких капель образца. Нижнее удлинение тарельчатой части, которое можно захватить через отверстие в корпусе, снабжено грузом и свободно передвигается в корпусе. Приведена схема. А. Я.

27508 П. Смягчающие и пенообразующие средства для мыл. Марцин (Weichmachungs- und Schäumgsmittel für Seifen. Marzin Adlof). Пат. ГДР 7418, 1.07.54

Для увеличения мягкости и пенообразования мыл вместо олеиновой, линолевой, рицинолевой и других ненасыщ. жирных к-т предлагается применение полихлорированных жидких жирных к-т, с кол-вом атомов $C > 18$, в частности, полученных окислением парафинов, а также этих к-т, переведенных частичным или полным удалением атомов Cl в ненасыщ., а также гидроксилированных. З. М.

27509 П. Получение твердого смальца. Сасвари (Verfahren sur Herstellung von schnittfestem Schmalz. Sasvari Imre). Пат. ГДР 3794, 9.03.53

Патентуется способ обработки смальца с целью получения продукта, сохраняющего твердую консистенцию при 40°. Некоторое кол-во расплавленного смальца быстро переохлаждают до 5° и подвергают длительному энергичному перемешиванию до образования кашицеобразной консистенции; выдерживают 12 час. в холодильной камере до полного затвердевания; вновь вымешивают и добавляют постепенно 10-кратное кол-во жидкого теплого смальца, энергично перемешивают и оставляют стоять спокойно в течение 24 час., не применяя дальнейшего охлаждения. Масса застывает с образованием твердого жира, не плавящегося при 40°. Часть образовавшегося твердого смальца служит для получения дальнейших порций такого же продукта. Т. С.

27510 П. Способ и аппарат для дезодорации масел. Бейли (Method and apparatus for deodorizing oils

Bailey Alton E.) [National Cylinder Gas Co.]. Пат. США 2691665, 12.10.54

Способ и аппарат для дезодорации масел и жиров, который отличается тем, что в корпусе аппарата, находящемся под вакуумом, имеется несколько тарелок, расположенных по вертикали одна над другой и связанных между собой соединениями с клапанами; между тарелками, открытыми сверху, имеются свободные пространства, куда поступают пары. Жиры, находящиеся на тарелках, подогреваются и продуваются острым паром; спускаются вниз с одной тарелки на другую. Пары отсасываются из аппарата, чем устраняется повторный контакт паров с жиром в каждой из тарелок. А. Я.

27511 П. Метод обработки очищенного воска, являющегося отходом при переработке сахарного тростника и характеристика продукта, получаемого при этом. Уайлдер, Мак-Маллен (Method of treating refined sugar cane wax and product resulting therefrom. Wilder Edward A., McMullen Enos H.) [S. C. Johnson and Son, Inc.]. Пат. США 2703807, 8.03.55

Метод обработки очищ. воска, не менее 97% которого растворяется в кипящем изопропаноле, отличается тем, что через массу расплавленного воска при 80—150° барботируют окисляющий газ до тех пор, пока кислотное число не увеличивается до 20—35, а число омыления — до 45—75. Г. Б.

27512 П. Измененный воск сахарного тростника и способ его изготовления. Уайлдер, Спергат (Modified cane way and method of production. Wilder Edward A., Spurgat Edward) [S. C. Johnson and Son, Inc.]. Пат. США 2682516, 29.06.54

Обезмаслений воск сахарного тростника окисляют до кислотного числа 22—38, после чего модифицируют добавлением 2—20 вес. % *n*-фенилфенолформальдегидной смолы и частичной этерификацией посредством ангидридов малеиновой, янтарной или глутаровой к-т. А. Ф.

27513 П. Способ получения капиллярноактивных амино-арильных соединений. Хентрих, Энгельбрехт (Verfahren zur Herstellung von kapillaraktiven Aminoarylverbindungen. Hentrich Winfried, Engelbrecht Heinz-Joachim) [Dehydag Deutsche Hydrierwerke G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 907893, 29.03.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 39, 8933 (нем.)]

Капиллярноактивные амино-арильные соединения получают алкилированием ароматич. аминосоединений общей ф-лы $H_2N - Ar - X - NH - Y - R$ (Ar — остаток ароматич. углеводорода; один из двух остатков X и Y — SO_2, а другой — CO; R — алифатич. или ароматич. углеводородный радикал). Напр., нагревают в автоклаве N-(3-аминобензолсульфонил)-ацетамид с *н*-додецилбромидом и MgO в разб. спирте до 150° и подкисляют HCl- к-той. Воск легко раствор. в горячем р-ре слабой соды, которая при этом пенится. З. М.

27514 П. Способ производства поверхностно-активных соединений (Procédé pour la production de composés à activité capillaire) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik]. Франц. пат. 1027462, 21.05.53 [Teintex, 1953, **18**, № 10, 659 (франц.)]

Способ получения водорастворимых, устойчивых к щелочам и стойких в жесткой воде соединений, обладающих высокой смачивающей способностью и состоящих из солей неароматич. сульфимидов состоит в том, что на продукты сульфогалогенирования, полученные действием SO_2 и галоида на смеси неароматич. углеводородов с т. кип. 120—200°, действуют газообразным или жидким NH_3. В тех случаях, когда полученные сульфимиды содержат сульфамиды, то первые вымывают водой или разб. H_2SO_4, а сульфамиды обрабатывают соответствующим кол-вом сульфогалогенида в присутствии едкой щелочи. Я. К.

27515 П. Водоупорные моющие соединения на основе полиоксиэтилена (Composés détersifs hydrofuges à base de polyoxyéthylène) [Wyandotte Chemicals Corp]. Франц. пат. 1069615, 9.07.54 [Chimie et industrie, 1954, **72**, № 6, 1233—1234 (франц.)]

Эпоксисоединения общей ф-лы $R_2C - C(R_2)O$ (с кольцом) (в которой по меньшей мере один заместитель — алкил, алкилен или ароматич. радикал, а другие — H-атомы, алкилы или ароматич. радикалы, и в которой любые два заместителя, представляющие собой алкилы или алкилены, могут образовать карбоциклич. кольцо) подвергают полимеризации и полимеры, обладающие средним мол. в. $\geqslant 900$, конденсируют с окисью в кол-ве 20—90% от общего веса получ. соединения. Я. К.

27516 П. Жидкая детергентная смесь. Сандерс (Liquid detergent composition. Sanders Herbert L.) [General Aniline and Film Corp.] Канад. пат. 506289, 5.10.54

Жидкая моющая смесь состоит из N-пальмитоил-N-циклогексилтаурата (5—20 ч.), тетрапирофосфата калия (5—20 ч.) и 50—80 ч. воды. Можно к этой смеси добавить 2—10 ч. метасиликата натрия. М. Л.

27517 П. Процесс нейтрализации сульфированных продуктов, пригодных в качестве детергентов. Брейди (Process for the neutralization of sulfonated products suitable as detergents. Brady Robert Francis) [Colgate-Palmolive Co.]. Пат. США 2687420, 24.08.54

Процесс нейтр-ции кислых смесей, содержащих сульфированные органич. продукты (сульфокислоты, эфиры серной к-ты) и избыток сульфирующего агента для приготовления солей сульфированных органич. продуктов, не содержащих неорганич. соли, состоит в том, что кислая смесь и нейтрализующий агент раздельными потоками пропускают в р-ритель (вода и органич. р-ритель). Скорости потоков регулируются так, чтобы обеспечить получение нейтр. продукта р-ции. Кол-во воды и органич. р-рителя должно быть такое, чтобы образовались две несмешивающиеся жидкие фазы, одна из которых содержит нейтрализованный сульфированный органич. продукт, другая — нейтрализованный избыток сульфирующего агента. Н. Г.

27518 П. Усовершенствование метода получения алкиларилсульфонатов (Perfectionnements relatifs aux alkyl-aryl sulfonates) [The Atlantic Refining Co.]. Франц. пат. 1051493, 15.01.54 [Teintex, 1954, **19**, № 10, 799 (франц.)]

Для получения моющих в-в на основе алкиларилсульфонатов (I) сульфируют жирноароматич. углеводороды (алкильный радикал 9—15 атомов С) (II), удаляют SO_3 из сульфомассы и разбавляют эту смесь инертным углеводородом (III) с т. кип. ниже 204°, декантируют и отделяют отработанную к-ту. Полученный р-р сульфокислот в III смешивают с водн. спиртом и щел. реагентом для нейтр-ции сульфонатов и отделяют водн. щел. р-р сульфонатов от III. В случае надобности промывают новой порцией III для удаления следов несульфированного II. Спирт, воду и III удаляют нагреванием, а затем сушат полученный конц. водн. р-р I. О. С.

См. также: 24709, 25317, 25345, 25576, 25577, 25830, 26059.

УГЛЕВОДЫ И ИХ ПЕРЕРАБОТКА

27519. Кукуруза — ценное промышленное сырье. Еремеев А., Кравченко С., Колхозное произ-во, 1955, № 8, 44

Наравне с пищевыми и кормовыми достоинствами кукуруза представляет собой ценное промышленное сырье, из которого вырабатывают крупы, хлопья, спирт, крахмал, кукурузный сахар; в текстильной и целлюлозно-бумажной пром-сти из нее можно получить целлюлозу и декстрин. Б. З.

27520. **Спектрофотометрическое исследование пожелтения крахмальных паток при хранении.** Линдеман (Spektralphotometrische Untersuchungen über die Vergilbung von Stärkesirupen bei der Lagerung. Lindemann Frich), Stärke, 1955, **7**, № 4, 86—94 (нем.; рез. англ.)

Приведены результаты исследования 50 образцов паток (некоторые из них хранились в течение 4—5 лет) в отношении влияния на их цветность различных примесей или условий хранения. Методом для установления кол-ва 4-оксиметилфурфурола (**I**) и степени пожелтения было избрано определение спектра поглощения УФ-лучей. Для паток этот спектр лежит в пределах 284 *мμ* и 245 *мμ*, что дает близкое совпадение с соответствующим спектром **I**. Степень пожелтения паток определялась в зависимости от содержания в них **I**, ионов меди, белковых в-в, SO_2 при нагревании, при освещении УФ-лучами и в темноте. При хранении паток на свету **I** быстро разрушается и отмечается их пожелтение. Аминокислоты процесс пожелтения не усиливают; ионы меди как катализаторы, ускоряют этот процесс, SO_2 не тормозит его. Повышение т-ры хранения вызывает разложение глюкозы и образование в большем кол-ве **I**. Большое его содержание ускоряет процесс пожелтения. Даются практич. указания, обеспечивающие более длительное хранение паток без сильного их пожелтения — возможно низкое содержание азотистых в-в в патоках; содержание SO_2 в них до 15 *мг%*; максим. снижение содержания меди и солей тяжелых металлов и **I**. Н. Б.

27521. **Слабокислые катионообменники улучшают карамельную пробу крахмальных паток.** Ланге (Schwachsaure Kationen-Austauscher verbessern die Bonbonprobe der Stärkesirupe. Lange Adriaan de), Stärke, 1955, **7**, № 4, 94—96 (нем.; рез. англ.)

Приведены результаты испытаний слабокислого катионообменника Имак С-19 на очистке паток из кукурузного крахмала и об изменениях качества «карамельной» пробы этих паток. Исследования проводились на трехколонной установке, работающей по 8-часовому циклу. Каждая из колонн поочередно, через 8 час., выключалась для регенерации ее щелочью и к-той. Установлено, что ионообменник С—19, легко регенерируемый щелочью и к-той, при 8-часовом цикле работы поглощает из сиропа 50% азотистых в-в и целиком удаляет металлич. ионы. Содержание азота в сухом в-ве патоки нельзя снизить < 3 *мг%*. Годовые потери ионообменника были <4% без изменения адсорбционной способности. Приведены результаты исследований по изменению окраски карамельной массы при варке патоки с описанием методики «карамельной» пробы (без сахара). Изменение окраски определялось на колориметре Штаммера и выражалось в сотых долях градусов. Установлено значительное улучшение качества (цветности) «карамельной» пробы у паток, очищенных при помощи ионообменника С-19. Высказаны некоторые теоретич. предположения о р-ции Майлларда. Н. Б.

27522. **Топинамбур и сахарная свекла. Возможности комбинированного использования.** Кюпперс-Зонненберг (Topinambur und Zuckerrübe. Möglichkeiten einer kombinierten Verwertung. Küppers-Sonnenberg G. A.), Z. Zuckerind., 1955, **5**, № 9, 442—444 (нем.)

При переработке топинамбура получается патока, содержащая 70—80% фруктозы, 15—25% глюкозы и 3—7% ангидрида фруктозы; при обработке ее ионитами содержание сернокислой золы в ней снижается до 1—0,1% к весу сухого в-ва. Она представляет собой диетический продукт, необходимый в качестве заменителя сахарозы больным-диабетикам. Топинамбур хорошо культивируется на легких почвах и может быть использован для переработки почти в течение целого года (лучшее время — с половины ноября до июня — июля), поэтому он не является конкурентом сахарной свеклы, а является сырьем для получения дополнительных кол-в сахаристых в-в. Ботва топинамбура может повысить содержание гумуса в почве, а также является полноценным кормовым продуктом. Л. Ш.

27523. **О применении гидразида малеиновой кислоты для обработки сахарной свеклы.** Людекке, Ницше (Über die Anwendung des Maleinsäurehydrazids bei Zuckerrüben. Lüdecke H., Nitzsche M.), Zucker, 1955, **8**, № 8, 154—160 (нем.)

Проведены производственные опыты для выяснения влияния гидразида малеиновой к-ты как консервирующего средства на размеры потерь при хранении сахарной свеклы и как стимулятора роста корней и ботвы и влияния на поляризацию. Опыты не дали определенных результатов. Л. Ш.

27524. **О деятельности микроорганизмов при получении диффузионного сока.** Лилленшёльд, Беккер (Über die Tätigkeit von Mikroorganismen bei der Rohsaftgewinnung. Lillenskiold M., Becker D.), Zucker, 1955, **8**, № 18, 411—414 (нем.)

Указаны мероприятия по борьбе с микроорганизмами при сокодобывании: тщательное обрызгивание свеклы по выходе ее из свекломойки; обработка возвращаемой транспортерно-моечной воды дезинфекционными средствами; обработка посредством SO_2 свекловодяной смеси в мойке; изоляция от моечного отделения остальных производственных станций з-да; тщательное соблюдение чистоты у свекловичного элеватора, трясучки, бункера и свеклорезок и техника применения дезинфекционных средств. Л. Ш.

27525. **Сравнительная оценка методов очистки диффузионного сока сахарных заводов. Чурсина А. Д., Гришина Г. В.** Сб. н.-и. студ. работ Моск. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1953—1954 (1955), № 1, 35—51

Заводские наблюдения еще раз подтвердили, что возврат нефильтрованного сока 1-й сатурации на предварительную дефекацию является эффективным способом для ускорения фильтрации и отстаивания сока 1-й сатурации; повышение щелочности возвращаемого сока 1-й сатурации может быть произведено добавлением известкового молока и дефекованного сока; отстаивание сока улучшается с уменьшением кол-ва извести, расходуемой на очистку сока — понижение конц-ии грязи в суспензии значительно ускоряет отстаивание и этот процесс не подчиняется закону Стокса. Г. Б.

27526. **Образование инвертного сахара в соке II сатурации при обработке его катионитом. Гирко И. П., Головин П. В.**, Укр. хим. ж., 1955, **21**, № 4, 530—532

Лабораторные опыты показали, что при pH сока 2-й сатурации ⩾ 4 в результате обработки его катионитом образования инвертного сахара в течение одного часа не наблюдается. В соках с доброкачественностью 96 ед. образование инвертного сахара начинается при pH 3,5. Г. Б.

27527. **Новые представления о второй сатурации.** Бригель-Мюллер, Брюнихе-Ольсен (Neure Gesichtspunkte zur zweiten Saturation. Bri-

eghet-Müllel A., Brüniche-Olsen H.), Zucker, 1953, 6, № 18, 443—446 (нем.)

Рассматривается вопрос об определении оптимальной щелочности сока 2-й сатурации. Указаны недостатки теории Шпенглера и Бренделя, в основе которой лежит понятие о теоретич. натуральной щелочности сока, определяемой как разность между щелочностью фильтрованного сока 1-й сатурации и содержанием в нем CaO. Предложена теория, учитывающая влияние содержащихся в соке буферных в-в (чего не учитывает теория Шпенглера), и дан более точный метод расчета оптимальной щелочности сока 2-й сатурации. Ввиду сложности этого метода для практики возможно модифицировать введенное Шпенглером понятие о натуральной щелочности, заменяя его эффективной щелочностью, определяемой как разность между щелочностью сока 1-й сатурации, титруемой до pH 9,25, и содержанием в нем CaO. Значение pH 9,25 принято как среднее оптимальное его значение для сока 2-й сатурации, лежащее в пределах 9,0—9,5. Л. Ш.

27528. Непрерывная фильтрация в производственную кампанию 1954 г. Шлоссер (Die stetige Filtration in der Kampagne 1954. Schlosser Hans), Zucker, 1955, 8, № 10, 212—220 (нем.)

Обследована работа четырех з-дов (трех свеклосахарных и одного, обессахаривающего мелассу баритовым способом). Свеклосахарные з-ды, оборудованные котлами для прогрессивной предварительной дефекации (ПД), отстойниками и барабанными безъячейковыми вакуум-фильтрами фирмы «БМА», работали с различными кол-вами извести: № 1—1,5—1,7% к весу свеклы: № 2 — 0,8—1,0% и № 3 — 0,3—0,4%, т. е. в примерном отношении 4 : 2 : 1. На ПД вместо больших кол-в сока 1-й сатурации возвращался осадок с остойников с добавлением сока основной дефекации; частично применялась, кроме того, сатурация сока ПД, дававшая весьма положительные результаты. При обследовании, кроме определения фильтрационного коэфф. (ФК) и скорости осаждения, производилось микрофотографич. изучение структуры грязи с отстойников. Установлено, что хорошей фильтрации всегда сопутствовала структура осадка, отличавшаяся наличием большого кол-ва хорошо сформированных, а главное — равномерных по величине кристаллов $CaCO_3$, аналогично тому, как необходимым условием для хорошей фуговки является равномерность кристаллов сахара (без мелочи и муки). Этим, повидимому, объясняются также положительные результаты сатурации сока ПД, а также хорошее отстаивание и фильтрация сока при исключительно неблагоприятных ФК порядка 20—40—60 на з-де № 3 с расходом извести всего 0,3—0,4% (на з-де № 1 ФК составлял 2,0—4,5). Удовлетворительные результаты работы приписываются также конструктивным достоинствам фильтров «БМА». Л. Ш.

27529. Очистка сахарного сиропа центрифугированием. Кивенко С., Бойко Н., Молоч. пром-сть, 1955, № 5, 37—38

Наилучших результатов очистки 70—72%-ного сахарного сиропа центрифугированием достигают при 85°. Сравнительное изучение в производственных условиях очистки сахарного сиропа методами фильтрации и центрифугирования показало, что центрифугирование является более эффективным методом очистки. Н. Б.

27530. Влияние кальциевых солей в воде для диффузии на способность жома к отжатию. Беккер (Über den Einfluß des Kalkgehaltes im Auslaugewasser auf die Abpreßbarkeit der ausgelaugten Schnitzel. Becker D.), Zucker, 1955, 8, № 17, 381—383 (нем.)

Проведен в заводском масштабе опыт добавления к воде для диффузии $CaCl_2$ в кол-ве, необходимом для повышения способности жома к отжатию и в связи с этим увеличения в отпрессованном жоме содержания сухих в-в. При сушке жома это должно было дать экономию в расходе топлива, но экономич. подсчеты не подтвердили рентабельность способа. Л. Ш.

27531. Некоторые данные об известкообжигательных печах и их эксплуатации. Блок (Einiges über Kalköfen und ihren Betrieb. Block Berthold), Z. Zuckerind., 1955, 5, № 9, 429—436 (нем.; рез. англ., франц.)

Критически рассмотрены достоинства и недостатки известкообжигательных печей различных систем и деталей их устройства. Даны указания по их эксплуатации, а также относительно всей установки для снабжения з-да известью и газом. Описаны цилиндрич. печи новейшей системы полностью механизированные и требующие только одного человека для обслуживания. Описан также горизонтальный газовый лавер новой системы. Л. Ш.

27532. Новый счетный диск для вычисления доброкачественности сахарных соков. Эммерих (Eine neue Rechenscheibe zur Berechnung des Quotienten von Zuckersäften. Emmerich A.), Zucker, 1955, 8, № 17, 380 (нем.)

Новый счетный диск, сконструированный Шибелем, точнее обычной счетной линейки и дает возможность вычислять доброкачественность в любом диапазоне с точностью до 0,1 и даже 0,01%. Диск имеет диам. ~20 *см*. На нем помещается вращающийся диск меньшего диаметра, снабженный размещенной на 10-ходовой спирали логарифмич. шкалой того же типа, что и у счетной линейки. Над дисками помещена вращающаяся стрелка. Вращение всех дисков и стрелки совершается вокруг общего центра. Все три части прибора могут быть установлены в любом положении по отношению друг к другу. Повышенная точность прибора объясняется тем, что длина спиральной логарифмич. шкалы составляет 3,5 *м* против 25 *см* у счетной линейки. Прибор применим также для всех вычислений, выполняемых счетной линейкой, для чего к нему прилагается спец. дополнительный диск. Л. Ш.

27533. Хроматография на бумаге и ее применение к продуктам сахарного производства. Рейнефельд (Die Papierchromatographie und ihre Anwendung auf Zuckerfabriksprodukte. Reinefeld E.), Zucker, 1955, 8, № 15, 331—339 (нем.)

Сведения о хроматографич. методе и хроматографии на бумаге. Описаны применяемые р-ры, бумага и приборы. Приведено описание определения ряда соединений, содержащихся в сахарозаводских продуктах: сахаров (сахарозы, глюкозы, фруктозы, псикозы, рафинозы, кестозы и др.), органич. к-т и азотистых в-в (аминокислот, протеинов и пуринов). Описан скоростной метод хроматографии на бумаге с применением электрофореза для серийных определений содержания аминокислот (главным образом, глютаминовой к-ты). Л. Ш.

27534 К. Расчет технической мощности оборудования свеклосахарных заводов. Востоков А. И., Лепешкин И. П., Будный А. В., М., Пищепромиздат, 1955, 408 стр., 14 р. 20 к.

27535 П. Способ и оборудование для гидролиза или гидролиза-гидрирования углеводов к кислой среде. Вестен, Кол (Verfahren und Vorrichtung zum Hydrolysieren bzw. zur hydrolysierenden Hydrierung von Kohlhydraten in saurem Medium. Westen Hendrik Adriaan van, Kool Corne-

lius Martinus Hendrik) [Naamlooze Chemische Fabricken]. Пат. ФРГ 879980, 18.06.53 [Chem. Zbl., 1953, 124, № 47, 8228—8229 (нем.)]

Для одновременного гидролиза-гидрирования углеводов в кислой среде прибавляются к-ты в виде такой смеси, которая при нормальной т-ре нейтральна, при т-ре гидролиза или гидролизирующего гидрирования создает кислую среду. Такой продукт получается, если кизельгур, напр., насыщ. H_3PO_4, нагреть, примерно, до 450°, затем измельчить, промыть водой и высушить; он содержит ~25% H_3PO_4. Вместо указанного продукта можно брать Na-гексилсульфат. Н. Б.

27536 П. Способ получения кристаллической глюкозы посредством гидролиза веществ, содержащих целлюлозу (Procédé de préparation de sucre de raisin cristalisé par hydrolyse de substances cellulosiques) [Deutsche Bergin A.-G.]. Франц. пат. 1039819, 9.10.53 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 5, 1158 (нем.)]

Удалив прежде всего гемицеллюлозу предварительным гидролизом с ~1,5%-ной HCl при 120°, подвергают затем в-во обычному гидролизу конц. HCl на холоду. Полученный р-р доводят до содержания 10—25% (лучше всего 15%) сахара и вторично подвергают гидролизу с помощью HCl, разб. до 0,5—2,5% при 110—140°. Фильтрацией через уголь очищают р-р от красящих в-в и удаляют к-ты ионитными смолами. Выпаривают и кристаллизуют. Выход глюкозы составляет ~90%. Предварительный гидролизат может быть использован для получения дрожжей. Л. Ш.

27537 П. Процесс производства глюкозы. Ньюкерк (Process for the production of dextrose. Newkirk William B.) [Corn Products Refining Co.]. Пат. США 2680082, 1.06.54

Процесс получения кристаллич. глюкозы из кислотных гидролизатов крахмала состоит в том, что эти гидролизаты очищаются и осветляются бентонитом, после чего несколько раз освобождаются от минер. примесей на последовательно работающих анионо- и катионообменниках. После очистки активированным углем и окончательного сгущения плотный р-р глюкозы кристаллизуется и центрифугируется с промывкой водой. Получающаяся при центрифугировании зеленая патока очищается на анионообменнике, где отделяются анионы большей валентности, чем на первых основных колоннах. Очищ. зеленая патока прибавляется к свежему крахмалу, поступающему на гидролиз и совместно с ним дополнительно осахаривается. Дана схема технологич. процесса. Н. Б.

27538 П. Улучшение осахаривания крахмала. Накахара (An improvement in the saccharification of starch. Nakahara Shozo). Япон. пат. 1727, 22.04.53 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 8, 4872 (англ.)]

Сырой крахмал или батат обрабатывается в течение 5 мин. 0,3%-ной HCl или эквивалентным кол-вом H_2SO_4 с добавкой активированного угля в кол-ве 1% по весу крахмала. Под воздействием ВЧ-тока в 1,7 *Мгц* и 1000 *в*, а затем 61,6 *Мгц* и 1500 *в* в течение 15 мин. при 20—30° крахмал осахаривается на 100%. Активированный уголь действует как ингибитор при распаде протеинов и адсорбирует красящие в-ва, получившиеся при распаде примесей. Н. Б.

27539 П. Приготовление β-глюкозы сплавлением и кристаллизацией. Кайт (Preparation of beta-dextrose by melting and crystallizing. Kite Francis E.) [Corn Products Refining Co.]. Пат. США 2669530, 16.02.54

Процесс приготовления β-глюкозы состоит в том, что кристаллич. ангидридная α-глюкоза быстро нагревается до полного расплавления. Затем расплав охлаждается до т-ры 130—140°, не допуская кристаллизации и образования в нем кристаллич. затравки глюкозы. После этого т-ра расплава снижается до 70—100° и поддерживается на этом уровне до тех пор, пока целиком не закончится кристаллизация β-глюкозы. Н. В.

27540 П. Способ и устройство для извлечения сока из свекловичной стружки. Гатнер (Verfahren und Vorrichtung zum Entsaften von Zuckerrübenschnitzeln. Gattner Gregor). Пат. ФРГ 919820. 8.11.54 [Z. Zuckerind., 1954, 4, № 12, 533 (нем.)]

Способ извлечения сока из свекловичной стружки в колонных аппаратах для высолаживания (диффузорах) отличается тем, что включается один за другим любое число таких аппаратов, причем в них находятся в непрерывном противотоке стружка, и сок, а в головном диффузоре свежая стружка доводится горячим соком до нормальной т-ры высолаживания. Между каждыми двумя диффузорами включен нагреватель с насосом, которым снова доводят сок до желаемой т-ры ~72—78°. Воду с жомовых прессов нагревают до 75—80° и подают в середину хвостового диффузора. Каждый диффузор может быть оборудован шнеком или другим транспортным устройством, а в верхнюю часть диффузоров встроены сита со скребками, или же места для входа сока равномерно распределены по всей окружности диффузора. Л. Ш.

27541 П. Усовершенствование процесса производства сахара. Гийоме (Perfectionnements aux procédés de fabrication du sucre. Guillaume L., m-me). Франц. пат. 1041421, 23.10.53 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 10, 2322 (нем.)]

Для более скорой и совершенной очистки извлеченных сахарных соков к известковому молоку добавляют некоторое кол-во $AlK(SO_4)_2$; в большинстве случаев достаточно 3 *г* на 40 *мл*³ известкового молока плотностью 10° Bé. Л. Ш.

27542 П. Метод и оборудование для получения крахмального молока из измельченных крахмалсодержащих продуктов. Шмидель (Verfahren und Vorrichtung zum Gewinnen von Stärkemilch aus zerkleinerten stärkehaltigen Stoffen. Schmiedel Ludwig) [Starcosa Maschinen- und Apparatebau G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 895730, 14.12.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 17, 3824 (нем.)]

Получение крахмального молока, напр. из картофельной кашки, производится на центрифуге с прибавлением промывной воды. Операция производится так, что промываемая кашка при своем движении через вымывной барабан многократно отделяется от дырчатой стенки барабана и промывается водой, после чего вновь центрифугируется. Время прохождения кашки через барабан подбирается так, чтобы на стенке его слой кашки был очень тонок. В оригинале патента даны чертежи центрифуги. Н. В.

27543 П. Очистка крахмала. Винсент (Refining starch. Vincent George P.) [The Mathieson Alkali Works]. Канад. пат. 501495, 13.04.54

Процесс состоит в обработке крахмала при pH ~8,5—11 в водн. среде, содержащей 0,01—2,5% (по весу крахмала) хлорита Na и в присутствии гипохлорита Na при т-ре и продолжительности, требующихся для отбелки крахмала, но без существенной его клейстеризации и без растворения. Н. В.

27544 П. Процесс восстановления инозита и получаемый из него продукт (Process of recovering inositol and the product resulting therefrom) [Corn Products Refining Co.]. Англ. пат. 686396, 21.01.53 [Chem. Zbl., 1953, 124, № 47, 8229 (нем.)]

Способ очистки р-ра инозита, получаемого из гидролизата фитата, который, в свою очередь, получается в виде экстракта при кислотной замочке кукурузы. Для этого кислый гидролизат нейтрализуется известью до pH 6—7 и выпавший осадок отделяется. Осадок

состоит из комплекса известь — инозит. Фильтрат вновь подщелачивается до pH 8—10 и выпавший осадок также отделяется. Инозит выкристаллизовывается из второго фильтрата. Комплекс известь — инозит можно использовать для нейтр-ции экстракта кукурузы или переработать в инозит при помощи H_2SO_4. Н. Б.

27545 П. Крахмалопродукт повышенного качества и способ его получения. Колдуэлл (Starch product of improved properties and method of making the same. Caldwell C. G.) [National Starch Products Inc.]. Англ. пат. 688291, 4.03.53 [J. Text. Inst., 1954, 45, № 2, A119 (англ.)]

Получение неклейстеризованного деривата крахмала, содержащего сульфогруппу и обладающего высокой вязкостью и большой водопоглотительной способностью. Его заваренный клейстер прозрачен и не образует геля при охлаждении. Т-ра клейстеризации продукта ниже таковой для исходного крахмала. Продукт получается либо обработкой сырого крахмала соответствующим реагентом, либо обработкой его ненасыщ. неклейстеризованных дериватов реагентами, содержащими группу сульфокислоты, напр. бисульфитом. Н. Б.

27546 П. Способ производства ненабухающих зерен крахмала при помощи диизоцианатов. Вулф, Уотсон (Method of making nonswelling starch granules with diisocyanates. Wolff Ivan A., Watson Paul R.). Пат. США 2668169, 2.02.54

Метод превращения зерен крахмала в ненабухающую форму состоит в обработке водн. суспензии крахмала основным органич. диизоцианатом. Последнего берется от 0,1% до 1,0% по весу крахмала. Смесь выдерживается минимум 5 мин., после чего крахмал отделяется от жидкости и высушивается. Н. Б.

27547 П. Способ и аппаратура для разделения крахмала и глютена. Эдсалл, Киландер (Method and apparatus for separating starch from gluten. Edsall Lou B., Kilander Acton K.) [Chemical Co.]. Канад. пат. 499073, 5.01.54

Отделение крахмала от глютена совершается на установке, состоящей из двух одинаковых приемников и сосуда с конич. дном. Каждый из приемников снабжен большим кол-вом трубок с отверстиями для барбатирования воздуха в водн. суспензию крахмала и глютена. Воздух подается ниже уровня жидкости и в направлении к периферии приемников. В сосуд с конич. днищем также подается воздух через гладкое конич. днище. Приемники и круглый сосуд снабжены боковыми отводящими патрубками для вывода отделенного крахмала. Крахмально-глютеновая суспензия в первом приемнике при продувании воздуха разделяется на крахмал и глютен. Отделенный здесь глютен поступает во второй приемник, где из него при барбатировании воздуха выделяется дополнительная часть крахмала, которая возвращается в первый приемник. Глютен окончательно промывается в сосуде с конич. дном. Дана схема устройства приемника. Н. Б.

27548 П. Способ сгущения и очистки суспензий крахмала (Procédé pour concentrer et purifier des suspensions d'amidon non destinées á l'alimentation) [Maatschappij voor Kolenbewerking Stamicarbon N. V.]. Швейц. пат. 288712, 1.06.53 [Chem. Zbl. 1953, 124, № 47, 8228 (нем.)]

Сгущение и очистка крахмальных суспензий, подогретых до 40—60°, производится путем пропуска их через систему гидроциклонов, работающих непрерывно. При начальной конц-ии суспензии, напр. в 5,4° Bé и при подогреве до 47°, удается сгустить ее до 18° Bé, в то время как плотность сточной воды составляет 0° Bé. Н. Б.

27549 П. Агар. Фунаки (Agar-agar. Funaki Koemon). Япон. пат. 3180, 7.07.53 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 13, 7822 (англ.)]

Водоросли *Gelidium amanesii* (10 *кг*) экстрагируют 2 часа при 100° водой (45 *кг*) с добавлением 20 *г* цетилпиридинбромида. Смесь охлаждают до 20°, получая 36 *кг* агарового студня, который механически прессуют для удаления 50% воды, а затем прессуют при давл. 20 *кг/см*² для удаления 98% воды. Остаток сушат горячим воздухом при 60° и получают 3,5 *кг* сухого агара. Н. А.

27550 П. Метод переработки картофеля в сухой продукт. Этлинг (Verfahren zur Verarbeitung von Kartoffeln auf Trockenerzeugnisse. Oetling Carl) [Klara Oetling, geb. Kirston]. Пат. ФРГ 913732, 19.06.54 [Starke, 1955, 7, № 2, 37 (нем.)]

Метод состоит в предварительном отделении из картофеля бескрахмальных экстрактивных в-в. Запаренный или измельченный незапаренный картофель экстрагируется жидкостью, не растворяющей крахмал, но хорошо смешивающейся с водой. Для этой цели особенно пригоден этиловый спирт. Экстракцию можно вести непрерывно на диффузионной батарее. В этом случае получающаяся в отдельных диффузорах смесь сока картофеля и спирта используется для обработки еще не экстрагированного картофеля. Крепкий же спирт направляется на обработку уже экстрагированного картофеля. Если методом экстракции работать не непрерывно, в 2 ступени, то при второй обработке картофеля можно брать не так много спирта крепостью в 92%, что будет способствовать лучшему удалению воды из картофеля. На первый экстракции следует брать много спирта, что помогает хорошо отфильтровать полуфабрикат. Получены хорошие результаты, когда очищ. и запаренный картофель смешивается с 74%-ным спиртом и освобождается затем от жидкости прессованием или центрифугированием. Затем остаток еще раз промывается в центрифуге 98—100%-ным спиртом, после чего высушивается. Для этого продукт измельчается в шнеке и освобождается в сушилке, обогреваемой теплым воздухом, от остатков воды и спирта. Н. Б.

См. также: 24708, 25237, 25239, 25364, 25757, 25758, 26023, 26027, 28034

БРОДИЛЬНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

27551. Опыты улучшения качества и увеличения выхода хлебопекарных дрожжей. Триеб (Pokus o zlepšenie kvality a zvyšenie vytažnosti pekárskeho droždia. Trieb Miloslav), Průmysl potravin, 1954, 5, № 9, 388—391 (словац.)

Проведены опыты выращивания дрожжей на мелассе с добавлением в затор: а) микроэлементов в виде концентрата Stopynal (содержащего: Li, Cu, Bs, Sn, Mn, Ni, Co, I, Br, V, F, Mo, As, Cr, Zn) в кол-ве 1 : 2500 или MEB — 49 (содержащего Na, B, Mn, Cu, Zn, K, I, Br, Ti, Sn, Li, Ni, Co) (1 : 5 000), б) конц. замочных вод (0,5% к весу сахара), в) бутаноловой барды (5% по весу сахара). При выходе дрожжей в пределах 50—60% на мелассу указанные в-ва увеличивают выход и улучшают качество дрожжей; при работе с большими выходами (70%) они, не влияя на выход дрожжей, значительно улучшают качество. При добавлении микроэлементов дрожжи приобретают бледный и более приятный цвет. Полупроизводственные опыты подтвердили значение указанных в-в для улучшения качества дрожжей. Е. Ш.

27552. О производстве дрожжей способом возврата и сепарирования. Томишек (O výrobě droždí vrat-

nou separaci. Tomišek J.), Kvasný průmysl, 1955, **1**, № 1, 14—15 (чеш.)

Проведены заводские опыты произ-ва дрожжей способом возврата и сепарирования. Через 5 ч. выращивания дрожжей часть содержимого бродильного чана поступает на сепараторы. Отсепарированные дрожжи (в виде молока) возвращаются обратно в бродильный чан, а жидкость сбрасывается, что увеличивает конц-ию дрожжей в чане (70 *г/л*) и повышается производительность бродильного чана (можно переработать на 50% мелассы больше в каждом заторе). Установлено, что чем выше производительность з-да, тем меньше выход дрожжей. Снижение выхода дрожжей обусловливается потерями сахара в удаляемой из сепараторов жидкости и более высоким содержанием спирта в конц. заторе. Этот способ целесообразно применять в период повышенного спроса на дрожжи; он увеличивает потери сахара в бражке, но благодаря повышению производительности з-да дает некоторую экономию расхода топлива, электроэнергии. Е. Ш.

27553. **Удаление акролеина из спирта и спиртных напитков перегонкой и ректификацией. Вегецци** (Reinigung acroleinhaltiger Branntweine durch Destillation und Rektifikation. Vegezzi G.), Mitt. Gebiete Lebensmitteluntersuch. und Hyg., 1955, **46**, № 1, 41—57 (нем.)

Содержащий акролеин спирт получается в напитках из косточковых плодов; содержание акролеина в изделиях (по постановлениям монополии ФРГ) не может превышать 0,00025% объемных; при надлежащей технологии произ-ва содержание акролеина в сброженном соке может быть значительно снижено. Рекомендуемыми изменениями конструкции периодич. перегонных аппаратов и при измененной и дополненной схеме непрерывно действующего аппарата (приведен чертеж и описание) может быть получен ректификат высшей очистки, отвечающий существующим требованиям. И. Б.

27554. **Исследования и анализы водочных изделий и вин. Хезелер** (Fragen zur Untersuchung von Brennwein und Weinbrand. Haeseler Georg), Branntweinwirtschaft, 1954, **76**, № 12, 245—248 (нем.)

Общедоступно излагаются наиболее часто встречающиеся методы хим. анализов водочных изделий и вин с целью выяснения возможной фальсификации, а также основы органолептич. испытания. И. Б.

27555. **Основные линии проектирования и строительство ректификаций для выработки спирта высшей очистки. Альтвилиш, Шмиддинг** (Technische Gesichtspunkte bei dem Entwurf und dem Bau von Primasprit-Rektifizieranlagen. Altwilisch H., Schmidding Wilhelm), Branntweinwirtschaft, 1954, **76**, № 22, 437—441 (нем.)

Приводится схема и описание непрерывнодействующего брагоректификационного аппарата новейшей конструкции, вырабатывающего 300 *л/час* спирта высшей очистки, удовлетворяющего требованиям Управления спиртовой монополии ФРГ. Аппарат состоит из пяти колонн: бражной, концентрационной, сырцевой, эпюрационной, ректификационной и сивушной и имеет газоотделитель для заторной массы. Тарелки колпачные. Управление механизированное и сосредоточено на одной панели. Приводятся соображения по устройству помещения ректификации. И. Б.

27556. **Коллоиды в пиве. О белковой стойкости пива. Зильберайзен** (Die Kolloide im Bier. Ein Beitrag zur Eiweißstabilität pes Bieres. Silbereisen K.), Brauerei, 1955, **9**, № 39/40, 272—276 (нем.)

Коллоидное равновесие пива легко нарушается, происходит укрупнение частиц и пиво мутнеет. Пиво высокой белковой стойкости — это пиво с медленно стареющими коллоидами. Чем выше т-ра хранения пива, тем интенсивнее Броуновское движение частиц и тем скорее стареет пиво как колл. р-р. Пиво, не дающее помутнения при выдержке 48 час. при 0°, помещают в термостат при 30° для ускорения старения, после чего оно становится гораздо чувствительнее к охлаждению. Кислород воздуха резко снижает стойкость пива. Н. Л.

27557. **Протеины пива. Бизерт, Скрибан** (Beer proteins. Biserte Gerard, Scriban René), Wallerstein Labs Communs, 1953, **16**, № 55, 339—362 (англ.; рез. франц., нем.)

Рассматриваются белки пива и их изменения в процессе произ-ва Изучались диализуемые белки, состоящие из аминокислот и полипептидов с низким мол. весом, и недиализуемые с большим мол. весом. Анализ первых производился с помощью ионного обмена (пермутит 50 и деацидид 200) или средствами хроматографии на бумаге как до, так и после гидролиза. В пиве найдены все аминокислоты ячменя. Недиализируемые белки обрабатывались 5%-ной трихлоруксусной к-той, абс. спиртом при 0° и ацетоном при 0°, гидроокисью кадмия, сернокислым аммонием при pH 7. Анализ пены показал,что она богата азотистыми соединениями, не поддающимися диализу. Наличие недиализируемого азота объясняет коллоидальную стабильность пива. Коллоидальное помутнение пива зависит от полипептидов с мол. в. 5000—30 000. Описываются методы определения колл. стабильности пива и рекомендуется простой и скорый способ контроля. И. Б.

27558. **О стойкости пива. Ник** (Haltbarkeit des Bieres einst und jetzt in der Praxis. Nick Peter), Brauwelt, 1953, **93**, № 15, **B**, 159—161 (нем.)

Ранее естественным консервантом пива была молочная к-та, в настоящее время для повышения биологич. стойкости пива применяется пастеризация. Установлено, что коллоиды являются основным носителем вкуса. Наступающее при нагревании пива ухудшение вкуса является следствием лабильности коллоидов. Главным фактором, изменяющим строение коллоидов пива, является кислород, попадающий из воздушного пространства бутылки. В бочках, где воздушное пространство значительно меньше, отрицательное действие кислорода менее заметно. Пиво должно иметь высокий восстановительный потенциал и содержать достаточно защитных коллоидов. Стойкое пиво можно получать только из хорошо разрыхленного солода. Н. Л.

27559. **О стабилизации пива. Шамбергер** (Über die Bierstabilisation. Schamberger Kaspar), Brauwelt, 1955, **B95**, № 39/40, 551—552 (нем.)

Для получения стойкого пива должно производиться глубокое расщепление белковых в-в ячменя при соложении путем длительного и холодного проращивания. При затирании необходимо исправлять воду, подаваемую в затор, чтобы получать величину pH 5,0—5,2, оптимальную для коагуляции белков сусла. Кипячение сусла с хмелем должно быть интенсивным и возможно продолжительным, хмель задавать следует как можно раньше. Брожение должно быть длительным и холодным. Наиболее точным и простым способом стабилизации пива является добавление ферментных препаратов — пепсина, папаина, папаиотина, кристалазы, мальтолизина и коллупулина в кол-ве 3—8 *г* на 1 *гл*. Кислород воздуха, попадающий в пиво, снижает его стойкость и тем сильнее, чем выше т-ра хранения пива и чем больше пиво встряхивается при транспортировке. Для предохранения пива от вредного действия кислорода добавляют восстанавливающие в-ва, чаще всего аскорбиновую к-ту в кол-ве 6 *г* на 1 *гл*. Н. Л.

27560. **Изучение диацетила в пиве. Уэст, Лаутенбах, Беккер** (Studies on diacetyl in beer.

West Dwight B., Lautenbach A. L., Becker Kurt), Brewers Digest, 1953, 28, № 7, 49—52 (англ.)

Образующийся при инфекции пива кокками диацетил вызывает привкус, называемый чаще всего сарцинным. Разработан метод колич. определения диацетила. Установлено, что имеется прямая зависимость между кол-вом содержащегося диацетила и интенсивностью привкуса. В пиве нормального вкуса содержание диацетила колебалось от 0,20 до 0,46%. В пиве с ясно выраженным привкусом диацетила было от 0,53 до 2,23%. В процессе хранения пива содержание диацетила понижается. Н. Л.

27561. **Современный процесс главного брожения пива. Шнейдер** (Beer fermentation. Modern fermentation processes. Schneider Ruben), J. Agric. and Food Chem., 1953, 1, № 3, 241—245 (англ.)

Устройство бродильного чана должно отвечать требованиям санитарии. Чаны изготовляются из нержавеющей стали, эмалированной стали, алюминия и пластмассы. Вентиляционная установка должна равномерно охлаждать помещение бродильни, обеспечивая удаление CO_2 и подачу стерильного воздуха. Сусло должно содержать все необходимые в-ва для развития дрожжей. Недостаток фосфатов (0,04% и ниже) приводит к ненормальному брожению и получению пива с плохим вкусом. Начальная плотность сусла должна быть 11,8—12,3%. Сусло сбраживается до видимой плотности 2,8—3,6%, что обеспечивает содержание алкоголя в 3,1—3,9%. В холодном сусле содержится воздуха 0,84—1,68 *л/гл*. Норма задачи дрожжей составляет 40—90 *г* сухих на 1 *гл*, что обеспечивает 6.000—14.000 дрожжевых клеток на 1 *мм*³ сусла. Съем дрожжей составляет 3—4-кратное кол-во от заданных. Т-ра задачи дрожжей 7—15,5°, брожения 13—21° (оптимум 14°), помещения бродильни 5—8°. Л. Ш.

27562. **Ферментативное температурное приспособление, как причина ослабления дрожжей. Клебер, Гофман** (Die enzymatische Temperaturadaptation als Ursache für das Nachlassen der Hefe. Kleber W., Hoffmann U.), Brauwelt, 1954, B, № 52, 739—743 (нем.)

Изучалось изменение бродильной энергии дрожжей, выращенных при 5,8 и 11°. Установлено, что у всех 7 взятых для опытов рас дрожжей энергия брожения при 8° и еще более при 11° была ниже, чем при 5°. Т-ра, поддерживаемая в бродильном чане в период размножения дрожжей, исключительно важна не столько для данного цикла брожения, сколько для последующего. При допущении повышенных т-р главного брожения дрожжи ослабевают, и нужная степень сбраживания не достигается. Сильное аэрирование сусла также приводит к ослаблению дрожжей. Н. Л.

27563. **Гликоген и спиртовое брожение. Блез-Папен** (Glycogène et fermentation alcoolique (Extrait de la thèse). Blaise-Papin O., M-me), Brasserie, 1954, 9, № 93, 124—129 (франц.)

Изучение междуклеточного гликогена показывает тесную связь между образованием резервного гликогена и спиртовым брожением. Изучались дрожжи верхового и низового брожения и сбраживающие лактозу; указывается, что не сбраживаются определенными дрожжами те сахара, за счет которых они не могут образовать эти резервы. Приводятся данные по образованию гликогена при сбраживании различных сахаров; отмечается, что его образование происходит за счет сахара, а не спирта. И. Б.

27564. **Процессы окисления и пиво. Урьон, Шапон** (Les phénomènes d'oxydation et la bière. Urion E., Chapon L.), Brasserie, 1953, 8, № 82, 117—126 (франц.)

Одной из основных причин появления мути в пиве является действие O_2 во всех следующих после брожения стадиях. Для увеличения стойкости пива предпринимают защиту его от O_2, путем добавления в пиво SO_2, аскорбиновой к-ты или редуктонов. Для правильной дозировки и заблаговременного определения стойкости пива необходимо знать его окислительно-восстановительный потенциал. Приводится описание метода и аппаратуры для определения этого потенциала и кривые изменения его в чистом пиве, с добавлением редуктонов, аскорбиновой к-ты, цистеина, глютатиона, таннина, сульфитов. Н. Л.

27565. **Специальные сорта пива. Розье** (Les bieres speciales. Rosier M. S.), Petit J. brasseur, 1954, 62, № 2489, 237—239 (франц.)

Каждый пивоваренный з-д должен выпускать, кроме обычных сортов пива, особый спец. сорт, соответствующий условиям произ-ва. Спец. сорта пива с высокой начальной плотностью сусла должны изготовляться из одного солода, без добавления сахара. Солодоращение должно проводиться при т-ре $< 18°$, а сушка солода $< 85°$. Для получения темных сортов пива должны вырабатываться спец. сорта солода. В. Ж.

27566. **Специальный сорт пива — Ламбик. Де-Клерк** (Ein sehr spezialisiertes Bier: Das Lambic. De Clerck Jean), Brauwelt, 1954, B, № 52, 737—738 (нем.)

Описано произ-во ламбика — кислого пива с винным вкусом и ароматом, которое получается в результате спонтанного брожения. Начальная плотность сусла 12—14%. Пиво изготовляют при применении 40% несоложеной пшеницы, которую затирают с солодом без предварительного кипячения. Н. Л.

27567. **Некоторые наблюдения над пивом. Скрибан** (Quelques observations sur la bière. Scriban René), Petit J. brasseur, 1954, 62, № 2501, 433—439, № 2502, 452—454 (франц.)

Ненормальный привкус пива (лекарственный и привкус хлора) часто возникает вследствие инфекции термобактериями. Того же рода привкусы вызываются присутствием нитратов в воде, поступающей на затирание. Следует предохранять пиво от соприкосновения с воздухом, так как кислород действует на него крайне отрицательно. Чтобы избежать изменения вкуса пива при пастеризации, необходимо недопускать наличия в сусле и пиве высокомолекулярных белков. Солод следует применять с глубоким расщеплением белков, с низким содержанием β-глобулина. На всех последующих стадиях, процесса необходимо тщательное удаление сложных белковых в-в. Фильтровать пиво следует после охлаждения до 0°. Н. Л.

27568. **Значение чистых культур дрожжей для качества пива. Яненш** (Reinzuchthefen für Qualitäts biers. Janensch I.), Brauerei, 1954, 8, № 77/78, 489 (нем.)

Рассматривается вопрос снабжения пивоваренных з-дов чистыми культурами дрожжей. Рекомендуется способ рассылки чистых культур в виде «осадка» в транспортных колбах и «сухих консервов» на фильтровальной бумаге. А. Ж.

27569. **Результаты пятилетних испытаний качества ячменя. Гаррис, Банасик** (Results from five years of barley testing for quality. Harris R. H., Banasik O. J.), Brewers Digest, 1955, 28, № 8, 47—50 (англ.)

Пятилетними опытами с пятью сортами, выращенными на шести станциях Дакоты и с одним сортом с поливного участка, установлено, что сорт и место произрастания оказывают основное влияние на качество ячменя. Натурный вес, вес 1000 зерен, кол-во оболочки и другие свойства, зависели больше от места произрастания, прочность же оболочки — от сорта; общие условия данного года играют главную роль как для

пленчатости, так и экстрактивности. Ирригация увеличивает вес зерна и кол-во экстракта и уменьшает содержание N и диастатич. силу. Существенными являются соотношения между весом зерна и содерж. N; весом зерна и кол-вом экстракта и диастатич. силой. И. Б.

27570. Обратные соотношения между содержанием сахара и смолистых веществ в шишках хмеля. Аскью, Монк (An inverse relationship between resins and sugar contents of hop cones. Askew H. O., Monk R. J.), J. Inst. Brew., 1955, **61**, № 1, 32—39 (англ.)

Исследование 46 образцов сортов хмеля показало, что содержание в их шишках глюкозы, фруктозы и всех редуцирующих сахаров находится в обратном соотношении с α-смолистыми в-вами, а также с полностью растворимыми в петр. эфире твердыми смолами: высокое содержание сахара соответствует низкому содержанию смолы. Подобные соотношения найдены у хмеля, собранного в разные сроки. И. Б.

27571. Оборудование установок для подработки хмеля. Гзенгер (Technische Fortschritte bei Bau und Einrichtung von Hopfenaufbereitungsanstalten. Gsänger Hanns), Schweiz. Brauer.— Rundschau, 1954, **65**, № 6, 92—93 (нем.)

Описывается устройство для подработки хмеля, поступающего на сборный пункт; окуривание серой при 50° и упаковка. Пол помещения для окуривания может быть повернут около горизонтальной оси и хмель сваливается в помещение для хранения в нижнем этаже. И. Б.

27572. Потери сухого вещества ячменя при солодоращении и учет производства. Леонович Н. В., Колтунова М. И., Тр. Всес. н.-и. ин-та пивоваренной пром-сти, 1953, № 3, 3—19

Изучались потери сухого в-ва ячменя при проращивании в зависимости от температурного режима и качеств. показателей зерна. Установлено, что ферментативная активность солода не зависит от размера зерна, а определяется биохим. свойствами ячменя. Чем выше температурный режим соложения, тем выше потери. При 20° на пятый день проращивания потери увеличиваются на 2,0—2,5% по сравнению с потерями при холодном режиме. Потери при проращивании ячменя, остающегося на сите с размером отверстий 2,5×20 *мм*, при условии получения высокоферментативных солодов с низким временем осахаривания, равны 11,9%, в том числе: на выщелачивание 0,6%, образование ростков 4,3%, дыхание 4,9%. По мере снижения размера зерна потери возрастают и составляют (по отношению к потерям фракции 2,8) 2,5—1,1; 2,2—1,3; 2,0—1,4; мельче 2,0—2,0. В качестве показателя, наиболее полно отражающего правильность работы солодовни и качество получаемого солода, предлагается процент использования экстракта ячменя. Этот показатель получают умножением выхода солода на его экстрактивность и делением на экстрактивность исходного ячменя (по сухому в-ву). Процент использования экстракта ячменя равен: для зерна фракции 2,8—90,8; 2,5—89,0; 2,2—81,4; 2,0—80,0. Л. Ч.

27573. Определение экстрактивности ячменя путем расчета. Хёйсс (Die Ermittlung des Gerstenextraktes auf rechnerischer Grundlage. Heuss Robert), Brauwissenschaft, 1953, № 10, 167—179 (нем.)

Наличие данных о содержании белков в ячмене и веса 1000 зерен дают возможность по ф-ле быстро вычислить экстрактивность ячменя и ожидаемый выход солода. Отмечено, что были уточнены и вновь обработаны 8 таких ф-л, пользуясь которыми было проделано много расчетов. Получены приемлемые данные, требующие уточнения. И. Б.

27574. Правильный способ задачи дрожжей. Мутон-Дюбоск (Le point de vue du chef de fabrication. La mise en lavain. Mouton-Dubosc René), Petit j. brasseur, 1954, **62**, № 2493, 303 (франц.)

Дрожжи должны задаваться в бродильные чаны после предварительного разбраживания в теплом сусле. При этом желательно добавлять в сусло фосфорную к-ту в кол-ве 40 *мл/гл* дрожжей. Забродившие дрожжи направляются в бродильный чан. При таком способе задачи в чанах появляется забел максимум через 10 час. В. Ж.

27575. Использование белкового отстоя. Бруннер (The utilization of bitter dregs. Brunner Richard), Brewers J. (Chicago), 1953, **108**, № 4, 15—16, 18, 23 (англ.)

Образующийся при охлаждении сусла отстой содержит 50—63% белковых в-в (по сухим в-вам). В состав белков входят ценные аминокислоты: цистин, аргинин, гистидин, лизин, тирозин, триптофан. Путем кислотного гидролиза отстоя можно получить продукт, свободный от горечи, содержащий 48% экстрактивных в-в и ~ 22% белка. 100 *кг* отпрессованного отстоя с 20 *кг* конц. HCl и 30 *кг* воды обрабатывают в автоклаве с непосредственным обогревом паром при 2—2,5 *ати* в течение 4 час. Затем проводят открытое кипячение с добавлением 5—10 *кг* HCl в течение 2 ч. Во время открытого кипячения удаляются летучие в-ва. Далее производят нейтр-цию в автоклаве, добавляя 60 *кг* соды и доводя pH до 5,90. В заключение удаляют нерастворимые в-ва фильтрованием и фильтрат концентрируют под вакуумом. Этот процесс позволяет получить 70—80% белков в растворимом виде и удалить горькие и дубильные в-ва отстоя. Вместе с другими продуктами, содержащими белки (дрожжи, казеин), гидролизат может быть применен для произ-ва ряда пищевых продуктов. Л. Ш.

27576. Активная углекислота в воде и ее значение в пивоварении. Руппeрт (Über die aggressive Kohlensäure im Wasser und ihre Bedeutung für die Brauerei. Ruppert A.), Brauwelt, 1953, **93**, № 39, 492—495 (нем.)

Натуральная вода содержит CO_2 в связанном и свободном состоянии; часть свободной CO_2 разрушает металлы, бетон и т. п. и является вредной как для оборудования, так и для произ-ва. Пиво, приготовленное на такой воде, имеет несвойственный горький вкус и напоминает пиво, сваренное на жесткой воде. Эту агрессивную CO_2 удаляют механич. или хим. путем, напр., распылением воды под вакуумом, фильтрацией через обожженный доломит и другими способами, смягчающими воду. И. Б.

27577. Проблемы современного пивоварения и контроль производства. Ле-Корвезье (Problèmes modernes dans la fabrication de la bière et son contrôle. Le Corvaisier H.), Inds. agric. et aliment., 1954, **71**, № 5, 437—445 (франц.)

Описывается изменение хим. состава ингредиентов пива от зерна ячменя до готового продукта. Подробно рассматриваются изменения соединений N и современные методы учета этих изменений. Разбираются также окислительно-восстановительные процессы; параллельно теоретич. рассмотрению описывается практич. интерпретация их в пивоварении. И. Б.

27578. Методы определения цветности в пивоваренной промышленности. Стоун (Color methods in the brewing industry. Stone Irwin), ASTM Bull., 1954, № 201, 40—42 (англ.)

Краткий обзор методов определения цветности. В настоящее время имеются: стандартный эталонный с использованием спектрофотометра Бэкмана — модель DU для точных измерений и калибровок и 2) упрощенный фотометрич. для заводских лабораторий. Описы-

ваются способы произ-ва калибровок лабор. фотометров. И. Б.

27579. **Некоторые соображения по производству систематических дегустаций пива. Байер, Грей** (Some considerations in applying systematic taste testing to beer. Byer Albert J., Gray Philip P.), Wallerstein Labs Communs, 1953, 16, № 55, 303—314 (англ.; рез. франц., исп.)

Сообщения лаборатории Валлерштейна о рекомендуемых методах проведения систематич. дегустаций как для выявления качеств одного вырабатываемого сорта пива, так и сравнения разных сортов, в последнем случае с применением методов статистич. анализа. Рассматриваются: устройство помещения для проведения дегустаций, подготовка образцов и проведение самих дегустаций. И. Б.

27580. **Дробление зеленого солода. Фрей, Маленке, Штрейт** (Grünmalzzerkleinerung. Frey A., Malenke E., Streit A.), Branntweinwirtschaft, 1953, 75, № 24, 478—481 (нем.)

Приводится описание конструкций и результаты сравнения работы двух новых мельниц для зеленого солода системы «Панаг-Универсаль» (1400 об/мин) и «Цорн» (3000 об/мин) с работой дробилок старых конструкций. Наилучшие результаты дала конструкция «Панаг-Универсаль» как по большому выходу (78,79%) тонкого помола (величина частиц $< 0,1$ *мм*), так и по производительности, в 7—10 раз большей против старых конструкций. И. Б.

27581. **Новая конструкция хмелецедильника системы «Феникс». Цинкернагель** (Über die PHÖNIX-Hopfentrubfiltration. Zinkernagel F.), Brauerei, 1954, 8, № 40/41, 234—235 (нем.; рез. франц., англ., итал.)

Принцип нового метода отделения дробины измельченного хмеля состоит в использовании мелких частиц его для образования на фильтрующей сетке слоя, обеспечивающего нормальную фильтрацию всего охмеленного сусла. Устройство состоит из набора вертикальных двусторонних фильтрующих поверхностей, присоединенных к отводящим трубам. Расход хмеля уменьшается на 10%, потери практически почти отпадают; спец. вспомогательное устройство облегчает очистку и мойку фильтрующих поверхностей И. Б.

27582. **Пастеризация пива воздухом. Вельхёнер** (Die Luftpasteurisation von Bier. Wellhoener H. J.), Brauwelt, 1954, № 93/94, B, 1385—1388 (нем.)

Пастеризация подогретым воздухом дает очень хорошие результаты как по уничтожению микроорганизмов, так и сохранению стабильности органолептич. веществ. Бой посуды только 0,16% против 1% при обычной пастеризации; этикеты и кронкорковая укупорка не повреждаются; экономия времени достигает 50—80%; расход пара не превышает такового в существующих пастеризаторах. Описана конструкция шкапа — пастеризатора. И. Б.

27583. **Новая арматура для подачи пива из бочек. Штевен** (Neuartige Ansticharmatur für Bierfässer. Steven Edmund), Brauwelt, 1954, B, № 23/24, 340—341 (нем.)

Новая арматура для подачи пива из бочек отличается большим диаметром сверлений, подающих CO_2, причем сам подающий штуцер расположен под углом $\sim 45°$ к заборному патрубку; имеется регулятор для поддержания давления CO_2 на определенном уровне. И. Б.

27584. **Научные основы приготовления качественных вин. Герасимов** (A minőségi borkészítés tudományos alapjai. Geraszimov M. A.), Magyar tud akad. Agrártud. oszt. közl., 1955, 7, № 1—2, 229—240 (венг.)

27585. **Оклейка вина новым обезжелезивающим средством аферрином. Майер-Оберплан** (Die Aferrin-Schönung, ein neues Mittel zur Entfernung des Eisens aus dem Weine. Mayer-Oberplan M.), Schweiz. Weinzeitung, 1953, 61, № 51, 863—864, 866 (нем.); 1954, 62, № 2, 21—24 (франц.)

Биологические помутнения вин устраняются стерилизацией, хим. приемами подвального хозяйства — аэрацией, оклейкой, фильтрацией, термич. обработкой вина. Помутнения могут вызываться и в-вами, попадающими в вино при переработке и хранении. Так, избыток в вине железа вызывает явление касса. Для обезжелезивания вина предложены: 1) аэрация вина с удалением образующихся осадков, в том числе окисных соединений железа; 2) образование растворимых комплексных соединений железа (прибавлением лимонной к-ты); 3) аэрация кислородом с последующей оклейкой фильтрата; 4) искусств. образование касса прибавлением хлорного железа и последующее удаление осадков (способ Монтонери); 5) осветление вина бентонитом (Флейшманн); 6) адсорбция активированным углем; 7) обработка желтой кровяной солью и отфильтровывание образующейся берлинской лазури; последний способ дает совершенную очистку, но при нем возможно образование ядовитых соединений цианистой к-ты, кроме того, способ сложен из-за необходимости точной дозировки соли. Автор высказывается против способа «синей склейки». Предложено новое обезжелезивающее средство «аферрин», применение которого описано. Аферрин в виде следов найден в молодых побегах и листьях винограда, в злаках, в отрубях, в мышцах животных, в мозгу человека. Он является Ca-Mg-солью полного фосфорного эфира инозита (фитат) и абсолютно безвреден для человека. Дрожжевые и клеевые осадки могут без вреда дистиллироваться, что невозможно для осадков с берлинской лазурью. Достаточно аферина 20 *г* на 1 *гл* вина. Следует делать пробную оклейку в части вина и во избежание агломерации прибавлять аферрин в вино, а не наоборот. Р-р вносят в бочку, тщательно перемешивают и через несколько дней осажденный аферрин удаляют фильтрацией. Аферрин действует только на железо. Обработку им вина можно комбинировать с любым методом оклейки. Н. П.

27586. **Снижение кислотности ионообменниками. Конлехнер, Хаусхофер** (Entsäuerung mittels Ionen-Austauscher. Vorbericht über die Versuchsergebnisse. Konlechner H., Haushofer H.), Österr. Weinzeitung, 1955, 10, № 12, 79—80 (нем.)

Излагаются опыты снижения излишней кислотности вин обработкой их OH-анионитом («леватит M 1») в динамич. и статич. условиях. Обработанные вина совсем не содержали к-т и их органолептич. свойства ухудшались; качество улучшалось купажированием с необработанными винами. Вина, обработанные для снижения кислотности $CaCO_3$, были по своим органолептич. свойствам лучше, чем вина, обработанные анионитом. О. З.

27587. **Применение холода для осветления вина. Люти** (Die Anwendung von Kälte zur Klärung des Weines. Lüthi Hs.), Schweiz. Z. Obst- und Weinbau, 1955, № 16, 307—311 (нем.)

Для придания стабильности рекомендуется охлаждать вино до т-ры, близкой к точке замерзания. Дана схема и описание установки для осветления вина при помощи искусств. холода. О. З.

27588. **Применение ультрафиолетовых ламп в виноделии. Люти, Веч** (Über die Verwendbarkeit von UV-Lampen in Kelterei und Lagerräumen. Lüthi Hs., Vetsch U.), Flüssiges Obst, 1955, 22, № 5, 2—5 (нем)

Описываются опыты по облучению УФ-лучами молодых дрожжей и спор плесневых грибов, а также уксусной мушки. Под действием УФ-лучей микроорганизмы погибали или их рост сильно замедлялся. На уксусную мушку эти лучи не действовали. По данным других исследователей, облучение УФ-лучами можно применять для дезинфекции бутылок и помещения. О. З.

27589. **Об упрощенной технике определения свободного, связанного и общего железа в белых и красных винах с помощью роданида калия. Нобиле** (Su una tecnica semplificata per la determinazione del ferro libero combinato e totale nei vini blanchi e rossi a mezzo del solfocianato potassico. N o b i l e C. O.), Riv. viticolt. e enol., 1954, **7**, № 11, 348—352 (итал.)

Для определения общего содержания Fe в белом или красном вине 1 *мл* его помещают в мерную колбу на 50 *мл*, прибавляют 1—2 капли H_2O_2 (12-объемной), 5 *мл* HCl (1 : 1), 20 *мл* 5%-ного р-ра KSCN, доводят водой до метки и фотоколориметрируют. Аналогично, но не прибавляя H_2O_2 и HCl, определяют Fe^{3+}; не прибавляя HCl, определяют $Fe^{3+} + Fe^{2+}$ и, не прибавляя H_2O_2, определяют Fe^{3+} + 3-валентное Fe, связанное в комплексы с органич. к-тами. Калибровочную кривую строят по стандартному р-ру $FeSO_4$, содержащему 43,5 γ/*мл* последнего. Б. А.

27590. **Разделение и количественное определение кетокислот в вине методом распределительной хроматографии на бумаге. Егоров И. А., Борисова Н. Б.**, Докл. АН СССР, 1955, **104**, № 3, 433—435

К 10 *мл* вина добавляется 1—2 *мл* 0,4% р-ра 2,4-динитрофенилгидразина в 2 н. HCl. Через 45 мин. производят 5-кратную экстракцию эфиром. Экстракт упаривают и остаток растворяют в 3 *мл* водн. 2 н. NH_3. Аммиачный р-р, очищ. эфиром, хроматографируют на бумаге с применением смеси р-рителей бутанол-этанол-вода (40 : 10 : 50). Полученные пятна по величине R_f соответствуют кетоглутаровой (I), пировиноградной (II) к-там и изомеру последней. Количественно I и II определяли колориметрически. Анализ 8 сортов вин показал наличие в них I и II, причем I во всех исследованных винах находится в преобладающем кол-ве. Н. Р.

27591. **Антисептики и антибиотики в виноделии. Гарино-Канина** (Antisettici ed antibiotici nella tecnica enologica. G a r i n o - C a n i n a E t t o r e), Riv. viticolt. e enol., 1954, **7**, № 8, 247—255 (итал.)

Исследовались ингибиторы — антисептики (в-ва безвредные и способные стерилизовать вина). Они разбиты на 3 группы: а) вызывающие абиоз (ингибирующие активность микроорганизмов обеднением среды питательными в-вами и витаминами); б) вызывающие антибиоз (антагонистич. селективное действие при сильных разбавлениях); в) блокирующие действие ферментов. Испытаны ряд ингибиторов антибиотиков, полученных из микроорганизмов — антидион, микосубтилин, антимицин А, ботритицин и др. Для виноделия особенно интересен ботритицин, получаемый из *Botrytis cinerea* и вызывающий «благородное гниение» винограда; обладает антиферментативным действием, мицелий гриба аккумулирует ростовые в-ва. Забраживание закуренных серой дессертных сладких сотернских вин из пораженного благородной гнилью винограда быстрее незакуренных — объясняется ингибированием этого антибиотика SO_2. Из синтетич. антибиотиков испытывались: витамин K_3 или 2-метил-4-амино-1-нафтолхлоргидрат, 2-6-дихлоронафтохинон и трихлорэтилтиотетрагидрофталимид, а также антивитамины: пиридин-3-сульфоновая к-та (против никотиновой к-ты), пантоилтаурин (против пантотеновой к-ты), окситиамин (против витамина B_1), атебрин (против рибофлавина или витамина B_2), биотиновая к-та (против биотина или витамина Н). Антибиотики и антисептики оказывают действие в ничтожных дозах. При условии безвредности ими можно регулировать процессы размножения дрожжей и брожения, в частности, стабилизировать сладкие десертные вина. Н. П.

27592. **Будущее антибиотиков в виноделии. Риберо-Гайон** (L'avenir des antibiotiques en oenologie (conférences organisées par l'institut technique du vin dans le cadre des journées d'étude du premier salon de l'Equipement des Industries et commerces de l'Alimentation. R i b e r e a u - G a y o n J.), Monit. vinic., 1954, **99**, № 8, 3 (франц.)

Сообщаются результаты работ винодельческой станции в Бордо по отысканию антибиотика, способного заменить SO_2 в виноделии. *Botrytis cinerea* выделяет антибиотик ботрицин, препарат которого ингибирует сбраживание дрожжами виноградного сусла. На бактерии ботрицин не действует, разрушается в присутствии SO_2. Он найден также в соке винограда, не зараженного *Botrytis*. В виноградном соке в разных кол-вах найдены и другие в-ва, активирующие или ингибирующие брожение. Такое же ингибирующее действие на дрожжи *Aspergillus Niger* и *Penicillium glancum* наблюдалось ранее. Антибиотики 1-й группы по классификации Ваксмана — тиротрицин, патулин и актиномицин лишь незначительно задерживают развитие эллиптич. дрожжей и процесс брожения. Антибиотики 2-й группы действуют лишь на некоторые бактерии, не оказывая влияния на спиртовое брожение. Из антибиотиков 3-й группы актидион ингибирует развитие грибов; получение препарата сложно; для консервирования соков не применим, но пригоден для предохранения сладких вин от забраживания. Не имеет ни вкуса, ни запаха, в применяемых дозах не токсичен; может употребляться вместе с SO_2. Микосубтилин в виноградном соке действует на многие виды дрожжей; в вине менее активен. Актимицин, наоборот, не действует на дрожжи в виноградном соке, но очень активен в винах, содержащих сахар; очень интересен для виноделия, но требует проверки в производственных условиях. Остальные антибиотики 3-й группы не применимы из-за их нестойкости в кислой среде. Н. П.

27593. **Сладкие, спиртсодержащие освежающие напитки. Характеристика и оценка. Бенк** (Süße alkoholhaltige Erfrischungsgetränke. Kennzeichnung und Beurteilung. B e n k E.), Alkohol — Ind., 1955, **68**, № 12, 296—297 (нем.)

27594. **Понижение кислотности плодово-ягодных соков. Ренчлер, Таннер** (Wie können säurereiche Obstsäfte entsäuert werden? R e n t s c h l e r H., T a n n e r H.), Schweiz Z. Obst-und Weinbau, 1955, **64**, № 5, 90—94 (нем.)

Для снижения излишней кислотности яблочного сусла предлагается бактериальное кислотопонижение, при котором часть яблочной к-ты разлагается на молочную к-ту и CO_2. Описаны технич. приемы по проведению бактериального кислотопонижения. Применять для снижения кислотности $CaCO_3$ или ионообменные смолы не рекомендуется. $CaCO_3$ образует с яблочной к-той растворимую соль, придающую соку мыльный привкус, а при обработке ионообменными смолами наряду с к-тами удаляются и другие экстрактивные в-ва, что ухудшает органолептич. свойства приготовленного из этого сусла вина. О. З.

27595. **Классификация уксуснокислых бактерий.**— (New views on the acetic acid bacteria.—), Brewers' J. (London), 1954, **90**, № 1062, 92—93 (англ.)

Согласно классификации, опубликованной Фратер в 1950 г., уксуснокислые бактерии разделяются на 4 группы в соответствии с их биохим. свойствами. Все уксуснокислые бактерии пива следует отнести либо к группе *Peroxydans*, либо к группе *Subxydans*, все они каталазоположительные, обладают кетогенными свойствами, причем первые окисляют CH_3COOH, а вторые этим свойством не обладают. Е. П.

27596 П. Вещество, предупреждающее рост плесневых грибков и дрожжей. Хосоя (Mold- and yeast-growth-preventive substance. Hosoya Shogo). Япон. пат. 646, 4.02.54 [Chem. Abstrs, 1954, **48,** № 22, 14130 (англ.)]

Штамм *Streptomyces reticuli*, образующий ретикулин в поверхностной или в погруженной культуре, фильтруют; фильтрат высушивают и остаток экстрагируют р-рителем. Получают ротабентин, желтый порошок, т. пл. 170—175°. Л. М.

27597 П. Метод производства кормовых дрожжей на спиртовом заводе, работающем на сахарной свекле и мелассе (Procédé de fabrication de la levure fourragère en distillerie de betterave et de mélasse) [Aktiebolaget Separator]. Франц. пат. 1058137, 15.03.54 [Chimie et industrie, 1954, **72,** № 3, 492 (франц.)]

Продукт подвергают сначала двукратному центрифугированию для получения конц-ии в 20% сухого в-ва без разбавления водой при обработке свеклы и с разбавлением при обработке мелассы. А. У.

27598 П. Способ получения нуклеиновой кислоты биохимическим путем из дрожжей или дрожжеподобных микроорганизмов (Verfahren zur Gewinnung von Nucleinsäure auf biochemischem Wege aus Hefe oder hefeähnlichen Mikroorganismen) [Zellstoffabrik Waldhoff]. Австр. пат. 178909, 25.06.54 [Chem. Zbl., 1954, **125,** № 44, 10058 (нем.)]

Стерильные суспензии дрожжей расщепляют до нуклеиновых к-т культурами бактерий: стрептококков или стафилококков, или палочковидных, в нейтр. р-ре, при pH 7,0 и 30—40°. Применяют, напр., *Streptococcus inulinaceus*, *Micrococcus coruntas*, *Bacterium aerogenes*, *Bacterium mycoides* (Gr). *Mi* и *Bacillus pumilus G.* Части дрожжей, остающиеся при обработке нерастворенными, отделяются и из р-ра осаждаются нуклеиновые к-ты. В качестве исходного материала, вместо живых дрожжей, может служить взвесь сухих дрожжей, соответственно измельченных на колл. мельнице. Вместо бактериальных культур применяются также полученные из них ферментные препараты. Л. Ш.

27599 П. Приготовление цианистых соединений из отработанных жидкостей бродильных производств. (Process for the preparation of cyano compounds from the waste liquors of fermentation industries) [N. V. Zuid-Nederlandsche Spiritusfabriek]. Англ. пат. 710830, 16.06.54 [J. Appl. Chem., 1955, **5,** № 1, i67 (англ.)]

Отработанная после сбраживания мелассы жидкость выпаривается и конц. р-р сжигается при ограниченном доступе воздуха так, что весь K_2SO_4 переходит в K_2S, а азотистые в-ва образуют цианистые соединения. Полученная зола растворяется в воде, обрабатывается CO_2; из смеси газов выделяется HCN или цианистые соединения. Процесс может производиться в комбинации с получением K_2CO_3 (англ. пат. 647866). И. Б.

27600 П. Пиво. Капрал (Beer. Kapral A. M.). Австрал. пат. 159331, 28.10.54

Улучшенный способ произ-ва пива, при котором сбраживание сусла ведется в присутствии безвредных пористых в-в или тел, абсорбирующих пахучие побочные продукты, образующиеся в процессе брожения. В. Ж.

27601 П. Способ получения пива низового брожения. Кессельринг (Verfahren zur Herstellung eines untergärigen Bieres. Kesselring Bernhard). Пат. ФРГ 882387, 9.07.53 [Chem. Zbl., 1954, **125,** № 1, 216 (нем.)]

Способ изготовления пива, отличающийся тем, что отбирается часть непрокипяченного первого сусла и спускается через холодильную тарелку или осадочный чан, фильтрованное или нефильтрованное, с обычной т-рой в бродильный чан и сбраживается дрожжами, а затем в него добавляется охмеленное и прокипяченное основное кол-во сусла и необходимое кол-во дрожжей и ведется совместное брожение. Л. Ш.

27602 П. Способ охмеления пивного сусла. Салач (Verfahren zur Hopfung von Bierwürze. Saláč Václav). Австр. пат. 178615, 25.05.54 [Chem. Abstrs, 1954, **48,** № 14, 8478 (нем.)]

Хмель задается в сусло в виде водн. экстракта вместе с хмелевой дробиной. К водн. экстракту добавляется щелочь до pH 6,2—7,5, предпочтительнее 6,2—7,0. Затем смесь кипятится $<$ 90 мин. при $<$ 10 *атм* для изомеризации гумулона хмеля в изогумулон, обладающий большей горечью. Приготовленный этим способом экстракт дает экономию хмеля на 20—30% без снижения качества пива. Л. Ш.

27603 П. Способ производства пива. Бинц, Шультхейс (Procédé pour la fabrication de la bière. Bienz O., Schultheis W. C.). Франц. пат. 1036795, 10.09.53 [Chemie et industrie, 1954, **71,** № 1, 125 (франц.)]

Применение обработки ультразвуком на многих стадиях пивоваренного произ-ва. В. Ж.

27604 П. Способ изготовления солодового сусла для диэтического солодового экстракта, а также напитков, сходных с пивом и вином. Дюршнер (Verfahren zur Herstellung von Würze aus Malz für diätetische Malzextrakte sowie bier- und weinähnliche Getränke) [Dürschner Wilhelm]. Пат. ФРГ 882386, 9.07.53 [Chem. Zbl., 1954, **125,** № 1, 216 (нем.)]

Способ отличается тем, что неизмельченный солод обрабатывается долгое время при добавлении воды при т-ре, благоприятной для ферментативного расщепления белков и углеводов, после отделения воды нагревается до 100—200°, и полученное из него путем обычного дробления и затирания сусло подвергается интенсивному кипячению при нормальном давлении. Л. Ш.

27605 П. Способ спиртового брожения и оборудование для его проведения. Фрингс (Verfahren zur Vergärung von Alkoholen und Vorrichtung zur Durchführung dieses Verfahrens. Frings Heinric K. G.). Швейц. пат. 290278, 1.08.53 [Chem. Zbl., 1954, **125,** № 40, 9178 (нем.)]

Окислительное сбраживание спиртов с продуванием воздуха отличается тем, что воздух перед продуванием проводится над сбраживаемым субстратом. И. Б.

См. также: 26032, 26049, 26056; 8537Бх

ПИЩЕВАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

27606. Пути развития и задачи пищевой химии. Тёйфель (Entwicklungslinien und Aufgabenstellung der Lebensmittelchemie. Täufel K.), Chemiker-Ztg., 1955, **79,** № 5, 133—137 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Характеристику пищевых продуктов по исследованию общего хим. состава, «статический» анализ, предлагается дополнить данными о поведении продукта в процессе его хранения или переработки. Такой «динами-

ческий» анализ особенно применим к исследованию муки, меда, мальцэкстракта, жиров, масел и др. В качестве одного из средств «динамического» анализа рекомендуется адсорбционная или разделительная хроматография. Приводится пример применения динамич. метода к определению стойкости жира при хранении. Распределяют 0,025 *мл* 5%-ного р-ра исследуемого жира в ацетоне (~ 1,25 *мг*) на хроматографич. бумаге и с помощью ацетона доводят активную поверхность жира на бумаге приблизительно до 4,4 *см*² (или 8—9 *см*² с обеих сторон); затем подвергают полоски бумаги действию рассеянного дневного света и образующиеся пероксидные соединения проявляют ацетоновым р-ром, содержащим сульфат закиси железа и роданистый аммоний, после чего процесс аутооксидации жира может быть легко определен количественно визуальным способом. В. Г.

27607. **Вкус, запах и молекулярный вес. Монкриф** (Taste, smell and molecular weight. Moncrieff R. W.), Chem. Prod., 1955, **18**, № 4, 131—133 (англ.)

Отмечается хорошо выраженная связь горького вкуса с увеличением мол. веса, независимо от того, является ли вкус низших членов гомологич. рядов кислым, соленым или сладким. Соединения с очень высоким мол. весом обычно нерастворимы в воде и поэтому безвкусны. Для запаха подобного соотношения с мол. весом не наблюдается. Производятся примеры исключений, а также величины порогов ощущения запаха для гомологов меркаптана. В. Г.

27608. **Химические вещества в пищевых продуктах. Осер** (Chemicals in foods. Where do they stand? Oser Bernard L.), Food Engng., 1954, **26**, № 6, 70—72, 134 (англ.)

Токсикологические исследования, проведенные с кумарином и некоторыми каменноугольными красками, показали вредность их применения в произ-ве пищевых продуктов и требуют исключения этих в-в из списка допустимых химикатов. Подчеркивается необходимость детального и систематич. изучения различных хим. в-в, предполагаемых к использованию в произ-ве пищевых продуктов, на более крупных животных с применением доз, повышенных против возможных кол-в при практическом применении тех или иных химикатов. В. Г.

27609. **Значение pH в производстве пищевых продуктов. Скотт** (The significance of pH in the manufacture of food. Scott M. L.), Food Inds S. Africa, 1955, **8**, № 1, 35, 37 (англ.)

Рассмотрено значение измерения pH для кондитерской, консервной, молочной и мясной пром-сти. Л. С.

27610. **Ускоренный метод определения фосфора в пищевых продуктах. Десикачар** (A shortened procedure for routine assay of phosphorus in foodstuffs. Desikachar H. S. R.), J. Scient. and Industr. Res., 1955, (**B — C**) **14**, № 1, 32 — 33 (англ.)

Для определения общего кол-ва P в пищевых продуктах и некоторых биологич. материалах предложен ускоренный метод: 0,5 *г* измельченного в порошок испытуемого в-ва сжигают при умеренном нагревании в колбе для сжигания (емк. 50—100 *мл*) с 2—4 *мл* конц. серной к-ты в течение 5 мин. Присутствие продуктов разложения сахара и белков не мешает определению. Частично сожженную массу переносят в 100-*мл* мерную колбу, жидкость фильтруют и определяют P колориметрически по Фиске-Саббароу (Fiske C. H., Subbarow Y., J. biol. Chem., 1925, **66**, 375). Определяется 95% общего P; метод рекомендуется для исследований, когда требуются лишь сравнительные данные. В. Г.

27611. **Исследование пищевых продуктов в пищевых и санитарно-гигиенических лабораториях. Чапман** (Food research in the food and drug laboratories. Chapman R. A.), Chem. in Canada, 1954, **6**, № 4, 23—27 (англ.)

Краткое описание работ, проводимых в пищевых и санитарно-гигиенических лабораториях Канады по разделам: противоокислители в пищевых продуктах; определение крахмала в мясных продуктах; обнаружение эмульгаторов и стабилизаторов в пищевых продуктах; исследование продуктов на содержание Pb, Zn, Cu, As, F, обнаружение фальсификации молочных продуктов. В. Г.

27612. **Проблемы пищевой промышленности в Словении. Нучич** (Problemi živilske industrije LR. Slovenije. Nučić Albert), Tehnika, 1955, **10**, № 1, 105—110 (серб.; рез. франц.)

Рассматриваются состояние и пути развития мукомольной, крахмальной, сахарной, кофейных суррогатов, пивоваренной, масляной, молочной, винокуренной, кондитерской отраслей пром-сти. А. С.

27613. **Хлебопекарная оценка сортов ржи. Коровин Ф. Н., Базарнова В. М.**, Тр. Всес. н.-и. ин-та хлебопек. пром-сти, 1955, № 6, 58—69

Исследованы 666 образцов ржи 60 сортов урожаев 1943—49 годов. Установлено, что большинство сортов ржи заметно отличается по весу 1000 зерен (от 7,8 до 30 *г* и от 13,5 до 29 *г* по средним величинам для сорта) и по зольности (1,48 до 2,52%) в зависимости от условий произрастания и крупности, по содержанию белка (от 8,82 до 21,02% при 14,26% в среднем по всем образцам), жира (от 1,66 до 1,95% при 1,78% в среднем), сахара (4,26 до 6,61%) и клетчатки (от 2,04 до 3,32% при 2,55% в среднем). Амилолитич. активность обойной муки (95% выхода) колебалась от 147 до 467 *мг* мальтозы для проросшего и в пределах 375 *мг* для нормального зерна при средней по сортам от 231 до 342 *мг*. Хлеб с хорошей и вышесредней оценкой мякиша был получен из 9 сортов ржи; из 5 сортов ржи ни одному образцу хлеба не дано оценки хороший; объемный выход хлеба из 100 *г* муки колебался от 228 до 311 *мл*; связи между объемным выходом хлеба и содержанием в зерне белков не обнаружено. Установлено, что для получения хлеба, хорошего во всех отношениях, необходимо содержание белка не ниже 11—12%; наибольшее влияние на хлебопекарную способность имеет не сорт ржи, а район и условия произрастания. Приведены многочисленные цифровые данные испытаний. Г. К.

27614. **Сушка зерна во взвешенном состоянии. Любошиц И. Л.**, Изв. АН БССР, 1954, № 4, 97—118

Описаны опыты сушки с непрерывной и равномерной подачей зерна в поток нагретых газов. Дано сравнение основных технико-экономич. показателей опытной прерывистой пневмогазовой и шахтной зерносушилок. Установлено, что урожайность зерна, высушенного предложенным методом, выше на 10—12%, чем у зерна, не подвергавшегося искусств. сушке; происходит уничтожение вредителей; зерно очищается от пыли и других примесей; размеры сушилки данной конструкции при одинаковой производительности значительно меньше шахтной сушилки; расход энергии в данной сушилке, при сушке семенного зерна, меньше расхода энергии в шахтной сушилке; сушилка может быть использована для проведения в короткий срок массового предпосевного обогрева семян. Приведены кривые, характеризующие процесс сушки и схема пневмогазовой сушилки. А. У.

27615. **Производственная проверка метода улучшения хлебопекарных свойств проросшего зерна ржи путем гидротермической обработки. Ауэрман Л. Я., Щербатенко В. В., Лурье Т. С., Фидельман Л. Б., Подсыпанина Т. И.**, Тр. Всес. н.-и. ин-та хлебопек. пром-сти, 1955, № 6, 55—57

На четырех партиях ржи различной степени прорастания проведена в производственных условиях проверка разработанного Всес. н.-и. ин-том хлебопек. пром-сти способа улучшения хлебопекарных свойств зерна путем гидротермич. обработки на установке, состоящей из двух шнеков, заключенных в герметически закрываемые корыта и расположенных один над другим. Зерно поступает в верхний шнек, в который одновременно подается вода и пар, перемещается шнеком вдоль корыта, затем поступает в нижний шнек, где прогревается паром, выходя из шнека с т-рой 75—78° и влажностью 22—25%; затем зерно, проходя через аспирационную колонку, охлаждается до 50—55°, высушивается при т-ре теплоносителя 75—85° (до влажности 13—14% и выходит из сушилки с т-рой 35—40°). Производственными выпечками установлено, что тесто из муки из проросшего зерна без термич. обработки было липким, сильно разжижающимся в процессе брожения, хлеб имел плоскую, частично отслоенную корку, липкий мякиш с крупными порами, переходящими в пустоты, т. е. не отвечал требованиям ГОСТ. Тесто из муки, смолотой из зерна, прошедшего гидротермич. обработку, было после замеса и в конце брожения сухим; большого разжижения теста в процессе брожения не наблюдалось; хлеб по внешнему виду был нормальным с сухим, хорошо разрыхленным, равномерной пористости мякишем и удовлетворял требованиям ГОСТ. Рекомендован следующий режим обработки зерна и выпечки хлеба: т-ра в шнеках 75—80°, продолжительность обработки зерна 2 мин. давление пара 0,2—0,4 *ати*, конечная влажность зерна при выходе из шнеков 23—25% и т-ра 75—78°; начальная т-ра головки (при головочном способе) 28—29°, конечная кислотность головки 13—14°; начальная т-ра теста 30—31°, конечная кислотность теста 9,5—10,5°; продолжительность расстойки кусков 40—60 мин. Приведена схема шнеков установки и подвода к ним пара. Г. К.

27616. Мука из проросшего зерна, ее оценка и использование. Вейланд, Лампрехт (Auswuchsmehle, ihre Beurteilung und ihre Verarbeitung. Weyland Paul, Lamprecht Frank), Brot und Gebäck, 1955, 9, № 2, 20—22 (нем.)

Хлебопекарную способность муки из проросшего зерна обычно определяли по ее диастатич. активности исследованием амилографом и пробной выпечкой. Работы Н. П. Козьминой (Das Problem der Backfähigkeit, Verl. M. Schäfer, Leipzig, 1939) показали, что при муке из проросшего зерна расщепление крахмала и белков, под действием повышенного содержания в ней ферментов, происходит в основном не в тесте, а в процессе выпечки. Проведенные исследования подтвердили это и установили, что при муке из проросшего зерна, при повышении кислотности, замесом теста на 0,1 н. HCl, кол-во водорастворимых в-в в хлебе по сравнению с тестом почти не увеличивается. Рекомендуется при использовании такой муки увеличивать кислотность теста применением молочной к-ты или увеличивать кол-во соли до 30 *г* на 1 *л* воды в замесе и уменьшать развес хлебных изделий для более быстрого прогревания мякиша до 70°, когда действие ферментов прекращается. Приведены фотографии разрезов хлебов из муки с разным кол-вом проросшего зерна и соответствующие амилограммы такой муки, показывающие влияние различных добавок молочной к-ты и цифровые данные исследований. Г. К.

27617. Распределение частиц муки по размерам при экспериментальных помолах сортов пшениц различного качества. Гаррис, Скотт (Particle size distribution in experimentally milled flours from wheat varieties of various quality. Harris R. H., Scott G. M.), Milling Prod., 1955, **20**, № 2, 1, 12—15 (англ.)

Описываются результаты оценки мукомольных качеств твердой краснозерной яровой пшеницы по характеру распределения частиц муки при просевании через сита с учетом влияния сорта пшеницы, района произрастания и года урожая. Установлено влияние сорта, района произрастания и, главным образом, года урожая на распределение частиц муки при помолах. Поражение пшеницы стеблевой ржавчиной, снижающей натурный вес, содержание белка и выход муки, не оказывает влияния на распределение частиц муки. Авторы полагают, что знание распределения частиц муки по размерам поможет селекционерам в оценке основных мукомольных качеств выводимых новых сортов пшениц. В. Б.

27618. Распределение в зерне пшеницы бромноватокислого калия, прибавленного к воде для замочки зерна. Уолден, Гукинс, Броккингтон (The distribution of potassium bromate added to wheat in the tempering water. Walden C. C., Gookins O. E., Brockington S. F.), Trans. Amer. Assoc. Cereal Chemists, 1955, **13**, № 1, 59—62 (англ.)

Исследованиями установлено, что $KBrO_3$, растворенный в воде для замочки зерна, в небольшом кол-ве проникает в эндосперм; содержание его наименьшее в муке и наибольшее в отрубях; хлебопекарная способность муки из такой пшеницы не улучшается по сравнению с мукой с одинаковым содержанием $KBrO_3$, добавленного в нее непосредственно; целесообразнее $KBrO_3$ прибавлять к муке или к тесту. Приведены метод исследования, цифровые данные о содержании $KBrO_3$ в продуктах помола пшеницы и объемного выхода хлеба. Г. К.

27619. Быстрый метод открытия ртути в хлебных зернах. Каннингем, Андерсон (Rapid detection of mercury on cereal grains. Cunningham D. K., Anderson J. A.), Cereal Chem., 1954, **31**, № 6, 513—516 (англ.)

15 зерен помещают в пробирку (10 *мм* × 55 *мм*) и приливают 1 *мл* реактива (равные объемы 5%-ного KOH и 25%-ного $Na_2S_2O_3$, смешанные перед применением). Смесь нагревают до кипения и вкладывают пластинку в 2 *мм*² алюминиевой фольги толщиной ~ 0,12 *мм*. Кипятят 1 мин. Фольгу вынимают, промывают и сушат ацетоном. В присутствии Hg на поверхности заметна шероховатость или белые кристаллы Al_2O_3. Высушенную пластинку фольги смачивают 1 каплей 1%-ного р-ра ализаринсульфоната Na в 10%-ной CH_3COOH. Al_2O_3, полученная в результате амальгирования Al и Hg, окрашивается в кирпично-красный цвет и, выделяющиеся от действия к-ты, пузырьки газа образуют красную пену. В некоторых случаях следует применять макрометод: 10 *г* зерна, 10 *мл* реактива, 9 *мм*² фольги кипятят 3 мин. и рассматривают, как указано выше. М. Щ.

27620. Вакуумное окуривание. Томсон (Vacuum fumigation. Thomson A. G.), Food, 1954, **23**, № 279, 444—446 (англ.)

Описаны опыты по окуриванию различных упакованных продуктов (пшеница, ореховое ядро) CH_3Br в вакууме. Р. К.

27621. Гречневый хлеб как заменитель пшеничного в диете желудочно-кишечных больных. Ботма, Вейерс, Камер (Boekweitebrood ter vervanging van tarwebrood in het dieet van coeliakiepatiënten. Bothma F., Weijers H. A., Kamer J. H. van de), Voeding, 1954, **15**, № 5, 218—223 (голл.)

Приводятся рецепты и указания по изготовлению гречневого хлеба для пекарен, больничных кухонь и для домашних хозяек. А. Е.

27622. **Сушка сублимацией молочнокислых микроорганизмов, применяемых в хлебопекарной промышленности. Голышева М. Г., Хохлов И. М.,** Тр. Всес. н.-и. витамин. ин-та, 1954, 5, 78—88

Исследовалась возможность сублимационной сушки и влияние ее на жизнедеятельность и биологич. активность молочнокислых бактерий (МКБ). В опытах использовали МКБ «квасные», B_4, B_8 и Селибер B_{27}. Сушка производилась до постоянного веса в условиях глубокого вакуума, характеризуемого величиной остаточного давления в системе от 0,05 до 0,075 *мм* рт. ст. на лабор. и от 2,0 до 0,12 *мм* рт. ст. на полупроизводственной установках. В лабор. исследованиях применялось предварительное замораживание МКБ. Авторы полагают, что МКБ, высушенные сублимацией, сохраняют свою активность и могут быть применимы в пром-сти. В. Б.

27623. **К вопросу о производстве некоторых полноценных хлебных и кондитерских изделий. Рюквардт** (Warum fehlen noch immer einige wertvolle Erzeugnisse auf dem Markt? Rückwardt Günter), Bäcker und Konditor, 1954, **8**, № 2, 3—4 (нем.)

Указывается на необходимость изыскания дополнительных источников сырья для произ-ва полноценных хлебных и кондитерских изделий, отсутствующих в продаже. Предлагается при недостатке яиц заменять их в рецептуре изделий кровяным альбумином; применение его сообщает продуктам чуждый вкус, но, по мнению автора, он может быть устранен при дальнейших пробных выпечках. Г. К.

27624. **Значение температуры и влажности при перевозке и хранении хлеба. Мейснер** (Importance of temperature and humidity in the transportation and storage of bread. Meisner Don F.), Baker's Digest, 1953, **27**, № 6, 17—22, 34 (англ.)

Исследовалось влияние т-ры и влажности на скорость черствения хлеба. Испытания проводились в помещениях с кондиционированием воздуха, а также в автомобилях, оборудованных для перевозки хлеба в летнее и зимнее время. Степень черствения определялась по сжимаемости мякиша, измеряемой пенетрометром, при хранении хлеба до 100 час. при т-ре 15—43° и относительной влажности 20—100%. Установлено, что сжимаемость мякиша уменьшается с уменьшением т-ры хранения; при всех т-рах хранения в опытах она снизилась на 50% за первые 24 часа хранения; замораживание замедляет затвердевание хлеба, практически оно прекращается после 24 час. хранения; хранение при т-ре выше 43° ведет к изменению цвета и потере вкуса хлеба, при перевозках зимой снижение т-ры хлеба достигало 22°, и, следовательно, увеличивалась скорость его затвердевания; возможность восстановления мягкости хлеба при внесении его в нормальные температурные условия при проверке не подтвердилась. Предложены меры защиты хлеба от охлаждения при перевозках зимой. Испытания влияния относительной влажности воздуха на скорость черствения хлеба показали, что хлеб, упакованный во влагонепроницаемую бумагу, черствеет независимо от относительной влажности воздуха; относительная влажность помещения для хранения хлеба без упаковки должна быть не менее 80%. С. С.

27625. **Микроскопическая структура хлеба и теста. Сандстедт, Шаумберг, Флеминг** (The microscopie structure of bread and dough. Sandstedt R. M., Schaumburg Lorene, Fleming James), Cereal Chem., 1954, **31**, № 1, 43—49 (англ.)

Предлагается фотомикрографич. метод. Хлеб или тесто погружают в жидкую пластмассу, после инфильтрации и затвердения которой из них приготовляют грубые срезы бритвой. Эти срезы шлифуют и отшлифованную поверхность окрашивают и исследуют под микроскопом в отраженном свете. При применении этого метода исключается необходимость получения тонких срезов. Исследование структуры теста и хлеба показало, что в стенках пор зёрна крахмала распределены равномерно по всей поверхности пленки и отделены одно от другого слоем белка. Р. Т.

27626. **Цвет отрубей и их обесцвечивание во время приготовления теста. Финти** (Colore e scolorimento delle semole nella pastificazione. Finzi Ettore), Chimica, 1953, **29**, № 6, 157—159 (итал.)

Коэффициент обесцвечивания отрубей вместе с зольностью, содержанием клейковины, кислотностью и гранулометрическим составом может служить для определения их пригодности в произ-ве мучных изделий. Во время приготовления теста для мучных изделий (макарон), под влиянием O_2 воздуха и каталитич. эффекта металла месильного оборудования, происходит разрушение пигментов отрубей. К. Г.

27627. **Из опыта работы поточных линий производства карамели на фабрике «Красный Октябрь». Смолянницкий М. Е., Рапов В. А.,** Тр. Всес. н.-и. ин-та кондитер. пром-сти, 1955, № 11, 13—19

Приводятся основные данные по эксплуатации поточых линий произ-ва карамели и рассмотрены условия эффективной работы отдельных агрегатов и линии в целом. Отмечаются недостатки ряда новых машин, выявившиеся при длительной работе их в производственных условиях, а также технич. мероприятия по усовершенствованию оборудования. Приводятся параметры технологич. режимов уваривания, охлаждения и обработки карамельной массы, формования и охлаждения карамели. В связи с работой поточных линий при рецептурах с пониженным содержанием патоки рассмотрены соответствующие изменения технологич. режима и работы основного оборудования. М. С.

27628. **Химические и биологические методы производства кофе. Ферментация. Стерн** (Chemical and biological methods of curing coffee: fermentation step. Stern J. N.), Texas J. Sci., 1953, **5**, № 4, 432—435 (англ.)

Обзор методов ферментации кофе. Библ. 14 назв. Г. Н.

27629. **Испытание сушеного горошка. I. Определение фитатного фосфора. Холт** (Studies on dried peas. I.— The determination of phytate phosphorus. Holt R.), J. Sci. Food and Agric., 1955, **6**, № 3, 136—142 (англ.)

Предлагаемый метод определения фитатного фосфора является улучшенной модификацией метода Харриса и Мошера (Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 1934, **6**, 320), в основе которого лежит обратная и почти линейная зависимость конц-ии фитата от окраски, образующейся определенными кол-вами тиоцианата и окисного железа в р-ре. Метод применялся к определению кол-в между 75 и 150 γ в вытяжках из сушеного горошка; точность $\pm$ 5%. Хлориды, сульфаты и соли лимонной, винной и яблочной к-ты в конц-иях того же порядка, как и определяемые фитаты, а также сахара, не мешали определению. Присутствие 0,1 *мг* ортофосфата фосфора оказывало незначительное влияние; 0,4 *мг* вызывает положительную ошибку менее, чем 5%, а в присутствии 2 *мг* ортофосфата фосфора метод неприменим. В. Г.

27630. **Органолептическое исследование овощных соков. Скрамлик** (Sinnesphysiologische Untersuchung von Gemüsepreßsäften. Skramlik Emil von), Dtsch. Lebensmitt.— Rundschau, 1954, **50**, № 12, 295—300 (нем.)

Описание методов органолептич. оценки соков из кольраби, брюквы, редьки, хрена, моркови, сельде-

рея, ревеня, свеклы, томатов, тыквы, огурцов, лука и чеснока. Методы основаны на определении порогов ощущения запаха и вкуса при применении последовательных разбавлений исходных испытуемых соков до миним. предела, при котором дегустатор в состоянии еще отличить исследуемый р-р от дистилл. воды. Численное значение порогов ощущения запаха и вкуса выражается конц-ией р-ров в процентах принимая за 100% первоначальный неразбавленный сок. Для характеристики органолептич. свойств овощных соков предлагается вычислять фактор f — отношение величины порога ощущения запаха к величине порога ощущения вкуса, определяющий относительное преобладание ароматич. или вкусовых ощущений в испытуемом соке. Описан также способ определения вкусовых свойств овощных соков с помощью органолептич. сравнения с р-рами, содержащими различные кол-ва одного, двух или трех компонентов, в качестве которых предлагаются хинин, NaCl, винная к-та и глюкоза. В. Г.

27631. О возможности применения томатина в пищевой промышленности. Сообщение I. Гамиль, Шихо (Możnosti použití tomatinu v potravinářském průmyslu. I. Sdělení. Hampl B., Sícho V.), Průmysl potravin, 1955, **6**, № 3, 152—193 (чеш.; рез. русс., нем., англ.)

Описан способ выделения из томатов концентрата сырого томатина, исследование продукта, приготовление чистого томатина, биологич. испытание его. Установлено, что сырой томатин подавляет жизнедеятельность *B. subtilis* и *B. mesentericus*. По Ирвингу (G. W. Irwing, The D. Fontaine, S. P. Doolittle; Science, 1945, **102**, 9) применение кристаллич. томатина в аналогичных кол-вах оказалось менее эффективным. Отмечается необходимость дальнейшего изучения действия томатина на бактерий, встречающихся в консервной пром-сти, с целью сокращения времени стерилизации консервов. Е. Ш.

27632. Вопросы хранения соленых консервированных томатов. Ваш, Прост (Sós paradicsomsüritmények eltarthatósága (Ozmofil élesztők okozta romlás). Vas Károly, Proszt Gizella), Élelm. ipar., 1955, **9**, № 2, 41—45 (венг.)

Дрожжи типа *Zygosaccharomyces* способны расти на томат-пасте (38—40% сухого в-ва) с 8—10% NaCl; прибавка 0,15% бензойнокислого Na полностью прекращает брожение. При повышении конц-ии NaCl согласно ур-нию: [NaCl] ≥ 25,82—0,273 [% сухих в-в] брожение также прекращается. Вкусовые качества супа из томат-пасты (300 *мл* разб. пасты, 6 *г* заправки из муки, 4 *г* сахара-песка) определяются содержанием NaCl в супе, т. е. ∼1%. Суп, содержащий ∼2% NaCl, почти несъедобен, что определяет верхнюю границу содержания NaCl в пасте: 17% NaCl + 33% сухих в-в (для изготовления густого супа: 15% NaCl + 40% сухих в-в). Развитие дрожжей задерживается также хранением на холоду. В пораженных образцах обнаружены дрожжи *Saccharomyces rouxii Boutroux* (*Zyosaccharomyces japonicus*) типа *Hansenula* и др. Г. Ю.

27633. Непрерывно действующий сепаратор для осветления при производстве плодо-ягодных соков. Праль (Der kontinuierlich arbeitende Klär-Separator für die Kelterei. Prahl Gerh.), Flüssiges Obst, 1955, **22**, № 4, 4—7 (нем.)

Описание двух типов непрерывно действующих машин для осветления плодовых и ягодных соков. Меньшая из машин имеет производительность для яблочного, виноградного, вишневого, красно- и черносмородинового соков с высокой кислотностью, не подвергавшихся предварительной обработке, 1000—1250 *л/час*; для тех же соков с малой кислотностью — 600—750 *л/час*, а для соков ферментированных — до 1300—1500 *л/час*. Машина второго типа имеет производительность вдвое больше. Приведены схематич. чертежи машин и схемы включения их в линию полностью автоматизированного произ-ва. В. Г.

27634. Изменения витаминизированных фруктовых соков при хранении. Андерс (Das Verhalten vitaminisierter Obstsäfte bei der Lagerung. Anders), Alkohol-Ind., 1954, **67**, № 14, 357—358 (нем.)

Яблочные, грушевые и виноградные соки не содержат витамина С. Добавление аскорбиновой к-ты повышает терапевтич. свойства соков и улучшает их качество. При шестимесячном хранении сока при 7° с добавкой 30 *мг* аскорбиновой к-ты на 100 *см*³ сока, потеря к-ты равна 40%. Осветление сока влияет неблагоприятно на аскорбиновую к-ту. И. Б.

27635. Балловая оценка плодо-ягодных соков и достижения в производстве соков за 1954 год. Кох (Die Süßmostbewertung nach Punkten und die DLG-Leistungsprufüng 1954. Koch Julius), Dtsch. Lebensmitt.— Rundschau, 1954, **50**, № 12, 304—307 (нем.)

Описание схемы балловой оценки качества плодо-ягодных соков, по которой определяются хим. показатели, производится органолептич. оценка и затем дается общая оценка по 20-балловой шкале. Хим. показатели: способность к сбраживанию, содержание спирта, летучих к-т, молочной к-ты и общее кол-во сернистой к-ты. Распределение баллов: цвет — 2, прозрачность — 2, запах — 4, вкус — 10, хим. испытание — 2. Описан порядок проведения оценки качества соков и приводится анализ качеств. показателей произ-ва плодо-ягодных соков в ФРГ за 1953—1954 гг. В. Г.

27636. О пригодности разных сортов вишен для изготовления соков. Хольфельдер (Über die Eignung der verschiedenen Sauerkirschen-Sorten für die Süßmostherstellung. Holfelder E.), Flüssiges Obst, 1955, **22**, № 6, 2—4 (нем.)

Испытано более 30 сортов вишен урожаев 1953—54 гг. Показателями служили: содержание сахара, кислотность и цвет. Из давших более высокие показатели были изготовлены соки, органолептич. испытание которых (по вкусу, аромату и цвету) послужило для окончательной оценки степени пригодности отдельных сортов. Л. Ш.

27637. Влияние различных способов термической обработки на выход, пищевую ценность белков и вкус тушеного мяса. Кларк, Уилмет, Гаррисон, Вейл (The effect of braising and pressure saucepan cookery on the cooking losses, palatability, and nutritive value of the proteins of round steaks. Clark Helen E., Wilmeth Marie C., Harrison Dorothy L., Vail Gladys E.), Food Res., 1955, **20**, № 1, 35—41 (англ.)

Проведены опыты тушения мяса при различной т-ре и давлении. Определялись потери при кулинарной обработке, вкусовые качества и пищевая ценность белков тушеного мяса (на крысах). Установлено, что выход и вкус тушеного мяса зависят главным образом от величины т-ры, до которой мясо было нагрето внутри куска. Примененные способы тушения не оказали существенного влияния на усвояемость белковых в-в мяса. Р. Т.

27638. Пригодность искусственных оболочек для колбасных изделий. Одзинская (Przydatność osłonek sztucznych do produkcji wędlin. Odzińska Walentyna), Gospod. mięsna, 1955, **7**, № 2, 27—30 (польск.)

Исследованы оболочки, изготовленные из специально обработанной бумаги, белковые (натуриновые, кутизиновые), томофановые (вискозные и целлофановые) и пластмассовые. Производились определения веса

1 *м*², толщины, упругости и растяжимости, проницаемости для пара, воздуха и жира. Худшими почти во всех отношениях оказались оболочки, изготовленные из бумаги. Для колбас длительного хранения особенно пригодными оказались кутузиновые оболочки. Для вареных и других колбасных изделий, не выдерживающих длительного хранения, могут с успехом применяться вискозные и целлофановые оболочки. Для ряда колбасных изделий пригодны оболочки из термопластич. масс. Л. Ш.

27639. Расчет теоретических выходов вареных колбас. Нелсон (Compute theoretical yields in cooked sausage. Nelson D. H.), Meat Mag., 1954, **40**, № 3, 56, 58 (англ.)

Приводятся 4 примера зависимости выходов колбас от составных частей сырья. Дается хим. состав говяжьего и свиного мяса (влага, белок и жир, подсчитанный по разности без учета золы), из которых готовят колбасы с различным процентным содержанием мясных компонентов. При расчете условно считается, что производственные потери белка и жира отсутствуют, готовый продукт содержит 10% добавленной воды; на 100 *кг* мяса добавляют 5 *кг* специй, соли и т. д.; колбасу готовят не только из смеси мясных компонентов, но и из одного вида мяса; за основной вес принимается вес мясных компонентов. Рассчитывается хим. состав и себестоимость готовой продукции с учетом максим. теорет. выхода. А. П.

27640. О «тягучей болезни» колбасы. Вальц (Beitrag zum «Fadenziehen» von Wurst. Walz E.), Lebensmitteltierarzt, 1954, **5**, № 13/14, 157—159 (нем.)

На одном из примеров бактериологич. исследования показано, как возникает и в чем состоит «тягучая болезнь» фарша колбасы. Доказано, что причиной этой болезни является размножение *Bac. mesentericus viscosus*, описанной Шёнбергом. Выращенные на различных питательных средах ее колонии способны давать серо-белые слизистые нити различной толщины, длина которых зависит от степени вязкости и кол-ва слизи. Рекомендовано в целях профилактики строгое соблюдение санитарных условий при убое скота и переработке мяса; для уничтожения спор в цехах переработки и на стенках аппаратов и посуды — применение сильно дезинфицирующих средств (четвертичных аммониевых оснований, амфолитного мыла, гипохлоритов), облучение УФ-лучами, а также комбинация двух последних способов. В. Г.

27641. Изменение цвета ветчины под действием желатины. Косевская (Zmiana barwy szynek spowodowana zelatyną. Kosewska L.), Przem. spozywczy, 1955, 9, № 2, 70—73 (польск.; рез. русс., англ.)

Исследовано изменение цвета ветчины под действием желатины из светлорозового в красный с оранжевым и ржавым оттенком. Выяснено, что изменение цвета не вызывается наличием SO_2 в желатине, повышенным содержанием NO_2 в мясе, и не зависит от содержания воды в желатине. Изменение цвета обычно сопровождается чрезмерным высушиванием и шероховатостью поверхностного слоя ветчины, однако шероховатостью может отличаться так же и ветчина нормального цвета. Повидимому, как изменение цвета, так и чрезмерная сухость и шероховатость вызываются большей продолжительностью разбухания и растворения некоторых сортов желатины. Изменение цвета является лишь поверхностным и не вредно для здоровья. Л. Ш.

27642. О сущности посола мяса. Коттер (Grundsätzliches über das Wesen des Pökelns. Kotter L.), Vieh- und Fleischwirtschaft, 1954, № 7, 157—159 (нем.)

Охарактеризована физ.-хим. сущность процесса посола мяса. Рассмотрено действие поваренной соли, нитратов и нитритов, сахаров, микроорганизмов, как основных факторов, изменяющих структуру и хим. состав мяса при посоле, а также рекомендованных в последнее время вспомогательных средств (солей органич. к-т и фосфатов). В. Г.

27643. Особенности консервирования сырокопченой ветчины. Бармаш А., Ээк К., Мясная индустрия СССР, 1954, № 6, 26—28

Изложена технология произ-ва консервов из сырокопченой ветчины, рулек и подбедерков. Е. С.

27644. Консервы корнд-биф и «немецкие консервированные мясопродукты корнд-биф». Шаде (Corned beef und «Deutsches Corned beef». Schade Heinz), Dtsch. Lebensmitt.-Rundschau, 1954, **50**, № 6, 141—142 (нем.)

Сравнительная характеристика хим. состава, пищевой ценности и технологии произ-ва американских консервов корнд-биф и консервированных мясопродуктов, выпускаемых в ФРГ под названием «немецкий корнд-биф», приводит к выводу о несоответствии последнего своему наименованию по качеству и пищевой ценности. В. Г.

27645. Теплообмен при охлаждении мяса. Головкин Н. А., Шаган О. С., Алямовский И. Г., Тр. Ленингр. технол. ин-та холодильн. пром-сти, 1955, **9**, 125—131

Изучены процессы теплообмена при охлаждении мяса. Установлено, что независимо от формы, размера объекта и скорости движения воздуха, охлаждение мяса протекает в стадии регулярного режима, т. е. соблюдается постоянство величины темпа охлаждения (m) для различных точек объекта. Кривую, характеризующую процесс охлаждения, можно разбить на три участка, которые достаточно точно можно выразить одним общим ур-нием экспоненциальной зависимости. На основании анализа процесса охлаждения намечены положения более рациональной обработки мяса. Для охлаждения мяса при конвективном движении воздуха установлена гиперболич. зависимость величины темпа охлаждения от толщины бедра: $m = 1{,}17/\delta - 0{,}02526$. Рекомендуется перед охлаждением производить расчленение туш на три части, что позволяет, не изменяя условий охлаждения, сократить продолжительность последнего на 20—25%. А. П.

27646. Бактериологическое исследование мяса на наличие облигатных анаэробов. Келлер (Zur Prüfung auf obligate Anaerobier bei der bakteriologischen Fleischuntersuchung. Keller H.), Lebensmitteltierarzt, 1954, **5**, № 3, 25—26 (нем.)

Изложены указания по упаковке проб мяса и методу бактериологич. исследования на присутствие облигатных анаэробов. Рекомендуется предварительно охлаждать отобранные пробы мяса и каждую пробу упаковывать в отдельный пакет из пергамента. При проведении бактериологич. исследования пробирки с засеянным анаэробным материалом следует нагревать в кипящей водяной бане не менее 3 мин. для уничтожения аэробов. В сомнительных случаях следует делать мазки анаэробного материала и окрашивать по Граму. Для правильной постановки диагноза на анаэробную септицемию необходимо делать посевы из всех проб. А. П.

27647. О возможности определения недопустимого излишка воды в колбасе. Линднер (Kann ein unzulässiger Wassergehalt in Würsten mit Sicherheit erkannt werden? Lindner A. F.), Dtsch. Lebensmitt.-Rundschau, 1953, **49**, № 7, 160—170 (нем.)

Рекомендуется узаконить предел допустимой влажности колбасных изделий. В производственных условиях кол-во воды в колбасном фарше должно быть до-

зировано в зависимости от рецептуры. В готовых колбасных изделиях недопустимый излишек воды может быть определен количественно по методу Федера, однако, коэфф., рекомендованный Федером, должен быть заменен на более точные: 3,4 — для говядины и баранины, 3,6 — для свинины, 3,5 — для смешанного мяса. В. Г.

27648. **Содержание азота в мясе и расчет по нему количества мяса в мясных продуктах. Рейт, Хофстиде, Лангбрук** (The nitrogen content of meat and the calculation of the meat content of meat products. Reith J. F., Hofsteede M. J. N., Langbroek W.), J. Sci. Food and Agric., 1955, 6, № 6, 317—323 (англ.)

Подвергается критич. рассмотрению правильность значения фактора Стёбба и Мора для определения кол-ва мяса в мясных продуктах по N, в частности, фактор равен 3,4 для говяжьего и 3,6 для свиного мяса. На основании определений кол-ва N в мясе (говядина и свинина), проведенных английскими, голландскими, американскими и немецкими авторами, сделан расчет указанного фактора по ф-ле: 100/(100—% жира)× × содержание N в свежем мясе. Найдено, что фактор, равный 3,6 для свинины, выше, чем показывает большинство этих анализов. Исследовано 38 образцов свежей и соленой голландской свинины на содержание N, жира, воды и установлено, что для свежей свинины фактор равен 3,4. В. Г.

27649. **Ускоренный метод определения влажности мяса и мясных продуктов измерением диэлектрической постоянной. Мёлер, Слево** (Die Schnellwasserbestimmung in Fleisch und Fleischwaren durch Messung der Dielektrizitätskonstante. Möhler Kl., Slevogt K.), Fette und Seifen, 1954, 56, № 1, 46—49 (нем.; рез. англ., итал., франц.)

Метод основан на измерении диэлектрич. постоянной (ε) экстрактов, получаемых после 3—7 мин. настаивания навесок мяса или мясных продуктов (1—2 *г*) в 25 *мл* «элуола 167» (смеси диоксана и этилгликоля). Измерение ε водно-элуольной смеси производится в декаметре (Д) типа ДК-03 с измерительной ячейкой типа MFL-1/Д. Приведены: снимок Д, поперечный разрез ячейки, схема включения Д. Описана настройка и градуирование Д. Дана ф-ла для расчета процентного содержания влажности по ε. Показано, что метод дает удовлетворительные результаты, хорошо совпадающие с результатами определений влажности высушиванием навесок при 105° для мяса с небольшим содержанием жира. При более высоком содержании жира (7—27%) следует вводить поправку, величина которой зависит от кол-ва жира в исследуемом объекте, определяемого из той же элуольной вытяжки после отгона элуола и последующего высушивания остатка до постоянного веса при 105°. Метод рекомендован для контроля произ-ва и для массовых определений при научных исследованиях. В. Г.

27650. **Количественное определение мяса разных видов животных в мясных продуктах при помощи реакции преципитации. Кучера** (Versuche mit der Präzipitationsprobe zur Bestimmung der prozentualen Fleischzusammensetzung in Fleischwaren. Kucsera Gy.), Acta veterin. Acad. sci. hung., 1955, 5, № 2, 149—155 (нем.; рез. русс.)

Установлено экспериментально, что р-ция преципитации при соответствующем ее проведении и расчете применима для определения процента мяса разных видов животных в мясных продуктах, не подвергавшихся тепловой обработке. Описан метод и дан расчет результатов анализа. Ошибка метода ~ 5%. А. П.

27651. **Исследование бактериальной флоры во вздутых банках стерилизованных мясных и рыбных консервов. Артамонов** (Badanie flory bakteryjnej zbåmbażowanych sterylizowanych konserw mięsnych i rybnych. Artamonov Eugeniusz), Roczn. Państw. zakł hig., 1954, 5, № 4, 394, 426, 452 (польск.)

Для исследования были взяты банки, проверенные на герметичность. Часть банок была уже получена вздутыми, часть вздувалась только после термостатной пробы. Из банок, не проявивших после термостата признаков бомбажа, 17% содержали бактерии, главным образом, гроздевидные, из которых энтерококковые являются главным источником отравления рыбным ядом. Из вздутых банок наибольшее кол-во (70—75%) как мясных, так и рыбных оказались зараженными Bac. *subtilis*; часто (35—42%) и в тех, и в других встречается Bac. *mesentericus vulgaris*, а в рыбных Bac. *cereus*, *streptococcus fecalis* и анаэробные палочки; в мясных консервах обнаружен, хоть и в весьма небольших кол-вах, *Clostridium botulinum*, наличие которого вообще недопустимо. Л. Ш.

27652. **О содержании витаминов в сельди. Клунгсбюр, Боге** (Research results given on herring oil and meal. Klungsbyr M., Boge G.), Southern Fisherman, 1953, 13, № 7, 69, 71—72 (англ.)

Приводятся результаты исследования содержания витаминов B_2, PP и B_{12} в различных частях тела и органах сельди. С. Д.

27653. **Рациональное тепловое хозяйство при переработке рыб и рыбьих отходов. Хауптфогель** (Rationelle Wärmewirtschaft bei der Fisch- und Fischabfall-Verwertung. Hauptvogel H.), Fette und Seifen, 1954, 56, № 7, 531—535 (нем.)

Рассматриваются различные виды сырья, их хим. состав и процессы переработки, требующие расхода тепла. Рекомендуется составление теплового баланса, рациональный выбор топлива и рациональное использование его, предлагается пользоваться паром с давл. 20 *ати* с тем, чтобы пар высокого давления шел для силовых установок, а отработанный с давл. 2 *ати* — для варочных котлов, стерилизаторов и сушильных аппаратов. Отмечается значение хорошей изоляции паропроводов для снижения потерь тепла, недостатки конструктивного оформления сушильных аппаратов: большой разрыв между теоретич. расчетом теплопередачи от стенок рубашек аппаратов и фактическим слабым использованием поверхностей нагрева, значение отвода и рециркуляции конденсата при хорошей изоляции трубопроводов. А. Я.

27654. **Новый способ консервирования икры без консервантов. Витфогель** (Ein neues Verfahren der Haltbarmachung deutschen Kaviars ohne Zusatz von Konservierungsmitteln. Wittfogel H.), Arch. Lebensmittelhyg., 1955, 6, № 5/6, 54—55 (нем.)

На основании проведенных опытов дается схема пастеризации икры пинагора (*Cyclopterus lumpus.*). Р. К.

27655. **Посол сельди. Кемпова** (Solenie śledzi. Kempowa J.), Pnzem. rolny i spożywczy, 1954, 8, № 9, 305—307 (польск.)

Проведены опыты посола сельди с различным кол-вом соли (22 и 33% к весу сельди). Посол меньшим кол-вом соли (~20%) дает более вкусную сельдь, в остальном же, как в отношении конц. соли в сельди, пригодности к хранению и т. п., никакой разницы не найдено. Л. Ш.

27656. **О посоле сельди. Якацкий** (Z zagadnień produkcji śledzi solonych (artykuł dyskusyjny). Jacacki Wojciech), Gospod. rybna, 1955, 7, № 3, 14—15 (польск.)

Предлагается производить операцию зябрения сельди на море сразу после улова, т. е. во время предварительного посола и вырабатывать три вида сельди: цельную, зябренную и обезглавленную. Учитывая

трудоемкость операции зябрения, основным продуктом должна быть цельная сельдь, подвергаемая посолу на море, а укупорке в бочки — на суше. Второй вид продукции представила бы зябренная малосольная сельдь, подвергаемая как зябрению, так и засолу на море. Сырьем для нее должна служить только молодая сельдь, до нереста. Третьим видом будет сельдь соленая обезглавленная. Рекомендуется удалять голову у соленой сельди на суше. Л. Ш.

27657. **Влияние температуры и дозы соли на продолжительность созревания каспийской кильки пряного засола. Черногорцев А.П.**, Рыб. х-во, 1953, № 9, 54—58

Исследованы 5 партий баночной кильки пряного посола, приготовленной из дефростированной свежемороженой каспийской кильки при дозировках соли 10, 14,5 и 27% от веса рыбы; созревание происходило при 3—5° и 20—22°. В процессе созревания кильки периодически определялся общий N, небелковый N и органолептич. показатели. Установлено, что повышение т-ры значительно ускоряет образование небелкового N и сокращает длительность созревания. Килька с содержанием 14,5% соли созрела при 3—5° на 45-е сутки и содержала 50% остаточного N; при 20—22° созревала через 15 суток, удовлетворяя требованиям высшего сорта, и содержала 44—45% остаточного N. В крепкосоленой кильке проявляются не все признаки, типичные для созревшего продукта. Увеличение остаточного N в мясе кильки идет параллельно с исчезновением вкуса сырой рыбы. Продолжительность созревания кильки с соленостью 12,5—13% при 20—22° по сравнению с созреванием при 3—5° сокращается примерно 2,5 раза. Соотношение остаточного и общего N в тузлуке созревающей кильки не характеризует степени созревания продукта. Рекомендуется двухступенчатый температурный режим созревания каспийской кильки пряного посола: 1) выдержка кильки с соленостью 8—14% при т-ре от +2 до —2° в течение 3 суток, 2) с соленостью 12—14% при 15—20°—15 суток; с соленостью 10—12% при 10—15°—20 суток, с соленостью 8—10% — до 25 суток. Дальнейшее хранение при +2, —2°. Показателем окончательного созревания и готовности кильки служит содержание в ее мясе остаточного N в кол-ве не менее 45% от общего N. В. К.

27658. **Определение изменения качества мяса рыбы при хранении. Зелер** (Der Ablauf des Qualitätsabfalles von eingeeistem Frischfleisch durch die Lagerung und sein Nachweis. Seeler Theodor), Dtsch. Lebensmitt.-Rundschau, 1954, **50,** № 7, 172—173 (нем.)

Предлагается метод определения свежести мяса рыбы по количеству N летучих оснований. Этот показатель охватывает не только изменения микробиологического, но и ферментативного характера. Рекомендуется отбирать пробы от приголовка или филе рыбы. Определение производится путем отгонки летучих оснований из измельченной пробы мяса рыбы с водяным паром при добавлении MgO в приемник с H_2SO_4. Установлено, что с увеличением срока хранения рыбы кол-во N летучих оснований возрастает параллельно с ростом бактериальных поражений и с органолептич. изменениями качества рыбы. А. П.

27659. **Применение раствора Нейзаля для определения жира в подслащенных молочных продуктах, шоколаде и какао с использованием специальных бутирометров. Демон** (Extension de l'emploi de la liqueur Neusal au dosage de la matière grasse de produits au lait sucrés, du chocolat et du cacao dans d'autres butyromètres que celui à lait. Demont Paul), Mitt. Gebiete Lebensmitteluntersuch. und Hyg., 1954, **45,** № 2, 104—108 (франц.; рез. нем., англ.)

Для определения жира в подслащенных молочных продуктах с использованием реактива Нейзаля пригоден только бутирометр Гербера ван Гулика и новый бутирометр Гербера. Первый обычно используют для определения жира в сырах, второй — в сливочном мороженом. Для анализа берут 9,7 *мл* молока или 2,65 *г* твердых продуктов. Бутирометр Гербера ван Гулика дает хорошие результаты, если содержание жира не превышает 40%. Точность определения 0,25%. С помощью нового бутирометра Гербера определяют до 20% жира с точностью до 0,20%. Реактив Нейзаля готовят растворением при слабом нагревании 100 *г* трехзамещенного цитрата Na и 100 *г* салицилата Na в 480 *мл* воды. К р-ру добавляют 172 *мл* изобутилового спирта и 750 *мл* воды с добавкой 0,1—0,2 *г* метиленблау. Общий объем р-ра составляет 1500 *мл*. Приводится метод определения жира в порошкообразных и жидких продуктах с применением реактива Нейзаля. Н. П.

27660. **Контроль загрязненности молока в провинции Сиена. Де'Гори, Фьоре** (Il controllo sudiciometrico del latte in provincia di Siena. De Gori R., Fiore L.), Boll. Lab. chim. provinc., 1954, **5,** № 2—3, 61—63 (итал.)

27661. **Промышленное использование молока. Пачи** (Le utilizzazioni industriali del latte. Paci Corrado), Humus, 1954, **10,** № 6, 15—18 (итал.)

Обзор развития и современного состояния молочной пром-сти в Италии. А. Я.

27662. **Пастеризация рыночного молока. Паяла** (Kulutusmaidon pastöroinnista. Pajala Kauko K.), Karjantuote, 1954, **37,** № 8, 233—236 (фин.)

27663. **Молоко как пищевой продукт. Влияние приготовления на физиологическую ценность молока. Риттер** (Die Milch als Nahrungsmittel. Der Einfluss der Zubereitung auf den physiologischen Wert der Milch. Ritter W.), Schweiz. Milchzeitung. Wiss. Beilage, 1954, **80,** № 19, 145—151 (нем.)

Обзор исследований по вопросам влияния света, материала посуды, нагревания и гомогенизации на физиологич. ценность молока. Е. Ж.

27664. **Новый молочный завод в Мордене.**— (A new dairy at Morden.—), Food, 1955, **24,** № 285, 197—202 (англ.)

Кратко описывается одно из крупнейших современных предприятий по выпуску бутылочного молока, производительностью 454 *т* молока в сутки. Особенности з-да: приемка молока в железнодорожных и автомобильных цистернах, применение молокохранильных танков с воздушным перемешиванием, автоматизированных холодильных установок и оборудования для пастеризации, мойки бутылок и розлива в них молока, широкое использование трубопроводов из нержавеющей стали и стеклянных. На з-де имеется отдельная линия оборудования для произ-ва гарантированного молока. В. С.

27665. **Опыты обогащения молока витамином D_2. Канчух Ш. Ф.**, Тр. Всес. н.-и. витамин. ин-та, 1954, **5,** 191—193

Рекомендуется следующий способ обогащения молока витамином D_2: спиртовой концентрат витамина смешивают с водой в соотношении 1 : 100; водно-спиртовая эмульсия, содержащая в 1 *мл* 2000 м. е., затем смешивается с молоком. Новый способ витаминизации молока не требует сложного оборудования и может быть применен в любых детских учреждениях (молочных кухнях, яслях, детсадах, больницах и т. д.). Н. Б.

27666. **Содержание бактерий и образование энтеротоксина в пищевом продукте, искусственно зараженном стафилококками. Гастальди** (Carica batterica e produzione di enterotossina in un alimento

artificialmente inquinato con stafilococchi enterotossici. Gastaldi Gostanzo), Riv. ital. igiene, 1954, **14**, № 11—12, 616—623 (итал.; рез. англ.)

Исследовалось образование энтеротоксина в связи с кол-вом стафилококков в искусственно зараженных сливках. В условиях опыта (термостатирование сливок при 22° в течение 60 дней) установлено, что энтеротоксин появляется в последнюю стадию роста культуры, когда кол-во стафилококков превысило 0,5 млрд. в 1 *мл* сливок. Л. П.

27667. **Новый способ мгновенной стерилизации молока. Пенниз и** (Un nuovo metodo per il risanamento del latte l'uperizzazione. Pennisi Arturo), Tecn. agric., 1954, **6**, № 11—12, 361—365 (итал.)

Технологическая схема и описание нового способа стерилизации молока, разработанного в Швейцарии. Способ основан на дегазификации и дезодорации молока, предварительном, сравнительно быстром его нагреве до 80—90° и стерилизации в течение 0,7 сек. при 150°. Исключены металлич. стенки аппаратов в качестве теплопередатчиков, нагрев ведется открытым очищ. паром под давл. 10—13 *ат*, после чего через редукционный клапан молоко поступает в сосуд, где при давл. в 1 *ат* или менее происходит частичная дистилляция пара. Высокая т-ра ведет к полной стерилизации, в то же время кратковременная выдержка почти не действует на ценные компоненты молока, в частности на витамины, а дегазификация и полное отсутствие контакта с воздухом улучшают его запах и вкус и делают его более пригодным к длительному хранению, в особенности в условиях хранения в жаркое время года. А. Я.

27668. **Свойства сухого молока в зависимости от условий сушки. Клаузен** (Eigenschaften von Trockenmilch in Abhängigkeit von den Trocknungsbedingungen. Clausen P. D.), Fette und Seifen, 1955, **57**, № 4, 253—256 (нем.)

Рассматриваются воздействия, которым подвергается сухое цельное и обезжиренное молоко в зависимости от способа сушки. Отмечается важность соблюдения степени подсгущения, толщины слоя молока при вальцевой сушке, размера капель молока при распылительной сушке, т-ры и продолжительности ее воздействия на молоко. Относительная влажность воздуха сушильного помещения и обработка молока после сушки вызывают более глубокие изменения, чем сам процесс сушки. При соблюдении установленных режимов сушки получается продукт, который при восстановлении сохраняет свойства сырого молока. Е. Ж.

27669. **К вопросу об определении содержания влаги в сухом молоке. Куметат** (Zur Frage der Wassergehalts-Bestimmung von Trockenmilch. Kumetat K.), Milchwissenschaft, 1955, **10**, № 8, 274 (нем.)

Обсуждается возможность применения метода К. Фишера для определения влаги в сухом молоке вообще, и, в частности, для быстрорастворимого сухого молока. Е. Ж.

27670. **Использование сухого молока. Сейдман** (Powdered milk goes modern. Seidman Lila), Amer. Milk. Rev., 1955, **17**, № 2, 42—44 (англ.)

Приводятся рецепты применения сухого молока. Н. Б.

27671. **Мороженое. Брошю** (La crème glacée. Brochu Edouard), Agriculture (Québec), 1954, **11**, № 6, 23—24 (франц.)

Приводятся экономич. данные с кратким историч. обзором произ-ва мороженого в Канаде, ассортимент мороженого, способ приготовления и данные о пищевой ценности. Б. З.

27672. **Оборудование для пастеризации смеси для мороженого** (Ice cream pasteurizing equipment. Kryptos), Dairy Inds, 1954, **19**, № 4, 332 (англ.)

Отмечается отставание развития в Англии оборудования для пастеризации смеси для мороженого от развития других видов машин и аппаратов для цехов и ф-к мороженого и для аппаратных цехов городских молочных з-дов. Рассматриваются особенности непрерывной кратковременной пастеризации, широко используемой для обеззараживания цельного молока и перспективы применения ее в процессе произ-ва мороженого. Н. Б.

27673. **Рациональная схема пастеризации обезжиренного молока на маслодельных заводах. Лайонс, О'Шей, Лайонс** (A suitable method of pasterising separated milk at creameries. Lyons J., O'Shea M. J., Lyons S.), Irish Agric. and Creamery Rev., 1954, **18**, № 247, 4—7 (англ.)

Приведены схемы установок с пластинчатыми аппаратами для пастеризации обезжиренного молока на маслодельных з-дах. Сливки и обезжиренное молоко пастеризуются раздельно. Имеется тенденция пастеризовать цельное молоко перед сепарированием. По такой схеме построены новые пастеризаторы «Альфа» (Alfa) с вакуум-паровым нагреванием. Н. Б.

27674. **Хранение коровьего масла при низких температурах. Черутти** (Sulla conservazione del burro alle basse temperature. Cerutti Giuseppe), Ann. sperim. agrar. 1954, **8**, № 4, 1169—1171 (итал.; рез. англ.)

Описаны опыты длительного (60—270 дней) хранения различных сортов коровьего масла при т-рах —40° и —25° и результаты анализов до и после хранения. Установлено, что хранение при указанных т-рах не вызывает изменения органолептич. и физ.-хим. свойств (кислотность, число Рейхерта-Мейссля, Поленске и показатель преломления). Р-ция Тортелли-Яффе остается отрицательной. А. Я.

27675. **Влияние хранения на константы коровьего масла. Черутти** (Influenza della conservazione sulle costanti del burro. Cerutti Giuseppe), Ann. sperim. agrar., 1954, **8**, № 3, 781—786 (итал.; рез. англ.)

Описаны опыты длительного хранения (90—480 дней) сливочного и подсырного масла, чистого и с примесями, при т-ре —2° и топленого масла при т-ре +15° и результаты анализов до и после хранения. Установлено, что хранение в течение ~1 года при т-ре ~0° сливочного масла вызывает незначительные колебания основных показателей: чисел Рейхерта-Мейссля, Поленске и преломления. Длительное хранение топленого профильтрованного масла при т-ре +15° вызывает небольшие изменения в сторону повышения этих показателей. А. Я.

27676. **Определение изовалериановой кислоты в присутствии масляной и капроновой кислот. Антониани, Черутти** (Sul riconoscimento dell' acido isovalerianico in presenza di acido butirrico e acido capronico. Antoniani Carlo, Cerutti Giuseppe), Ann. sperim. agrar., 1954, **8**, № 3, 801—807 (итал.; рез. англ.)

Описан метод хроматографии на бумаге, определяющий изовалериановую к-ту в коровьем масле с целью установления фальсификации его дельфиньим жиром, результаты проверки и подбора р-рителей. Лучшим р-рителем дистилл. аммиачных солей водорастворимых летучих к-т, позволяющим устанавливать примесь дельфиньего жира, начиная с 5%, оказалась смесь равных объемов 95% этилового и изобутилового спирта с добавкой 1% NH_4OH, *d* 0,888. Проявителем служит лимонная к-та, растворен-

ная в водн. р-ре бромфенолблау. Приведены хроматограммы. А. Я.

27677. Циркуляционная оросительная мойка выпарных установок и вакуумаппаратов. Боневиц (Spray cleaning of evaporators and vacuum pans. Bonewitz E. L.), Milk Prod. J., 1954, **45**, № 26, 64—65 (англ.)

Приведена схема оросительной мойки двухкорпусной выпарной установки без разборки аппаратов и коммуникаций путем циркуляции горячего моющего раствора в системе трубопроводов и его разбрызгивания в пароотделителях. Моющий р-р перекачивается центробежным насосом, проходит через трубчатый подогреватель, затем через выпарные аппараты и возвращается в насос. Мойка без разборки сокращает время, труд и расход моющих средств. Н. Б.

27678. Изменение усредненного коэффициента теплопередачи в зависимости от продолжительности работы вакуум-аппарата. Кристалл З. Б., Бакалдин И. И., Сб. студ. работ Моск. технол. ин-та мясной и молочной пром-сти, 1955, № 3, 112—114

Проведены в производственных условиях две серии опытов по определению усредненного значения коэфф. теплопередачи (К) для калоризатора вакуум-аппарата системы «Экихиммаш» в зависимости от кол-ва варок молока. Установлено, что усредненное значение К изменяется от 260 до 600 *ккал/м²час град*, что в несколько раз меньше теоретич. значения (1000—1500 *ккал/м² час град*). Величина К зависит от числа варок. При увеличении числа варок от 1 до 8 К уменьшается с 600—640 до 260—370 *ккал/м² час град*. Н. Б.

27679. Чистка молокопроводов без разборки. Флора, Арнолд, Финнеган (Conventional lines cleaned-in-place. Flora C. C., Arnold C. J., Finnegan E. J.), Milk Plant Monthly, 1954, **43**, № 1, 21—22, 25—26, 48 (англ.)

Трубопровод 10 мин. ополаскивается водой при 43—46°, затем промывается щел. моющим р-ром (1 ч. щелочи на 60 ч. воды), циркулирующим в течение 30 мин. Далее молокопровод промывается теплой водой. Перед началом работы вся линия 10 мин. промывается горячей водой (82,2°) или 5 мин. хлорным р-ром. Два раза в неделю молокопровод промывается р-ром к-ты, смешиваемой с водой в пропорции 1 : 120. Р-р циркулирует в линии 15 мин. при т-ре 65,6°. Способ может быть применен также для очистки молочных весов, пастеризаторов, молокохранильных танков. Приводятся опытные данные бактериологич. исследований, расхода моющих средств и затрат труда в сравнении с обычным способом мойки оборудования. В. С.

27680. Определение момента свертывания при сычужном свертывании молока. Хоштетлер, Штейн, Имхоф (Die Bestimmung des Gerinnungspunktes bei der Labgerinnung der Milch. Hostettler Hermann, Stein Jehuda, Imhof Kurt), Milchwissenschaft, 1955, **10**, № 6, 196—205 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Обсуждаются методы определения момента свертывания молока под действием сычужного фермента. На основании вискозиметрич. изучения сычужного свертывания, а также литературных данных и результатов, полученных с помощью электронного микроскопа, момент свертывания казеина рассматривается одновременно как начало фазы свертывания и как конец первичной р-ции. Под первичной р-цией понимается лишь вызванная сычужным ферментом агломерация частиц казеина, предшествующая хим. изменениям его. Е. Ж.

27681. Открытие консервирующих средств в сыре плавленом сыре. Майр-Вальдбург, Штурм (Zum Nachweis von Konservierungsmitteln in Käse und Schmelzkäse. Mair-Waldburg H., Sturm W.), Z. Lebensmittel-Untersuch. und Forsch., 1955, **100**, № 1, 51—54 (нем.)

Разработаны методы определения консервирующих в-в в натуральном сыре и плавленом сыре. Присутствие окислительных в-в (броматов или бромидов, перекиси водорода и ее производных) определялось непосредственно в сыре. Гексаметилентетрамин устанавливался по наличию формальдегида в дистиллате при обработке сыра паром. Другие органич. консервирующие в-ва — салициловая, параоксибензойная и ее производные, бензойная и парахлорбензойная к-ты определялись в экстракте сыра толуолом. Е. Ж.

27682. Загрязненность сыров. Пелтола, Сеппяля (Juuston likapitoisuus. Peltola Erkki, Seppälä Esko), Karjantuote, 1954, **37**, № 10, 283—288 (фин.)

Дается характеристика отдельным методом определения загрязненности сыров. В качестве р-рителя сыров применяют 10—15%-ный р-р цитрата Na, 1%-ный р-р H_3PO_4 и 1 н. HCl, а также смесь цитрата Na, HCl и NH_4OH. Пытались также растворять сыр с помощью фосфата Na, бикарбоната Na, ферментов, панкреатина и пепсина. Классификация загрязнений: волокна тканей; шерсть домашних животных и волосы; шерсть грызунов; части растений; прочие загрязнения. Сыр по чистоте делят на 3 класса: чистый, относительно чистый, грязный. Из исследованных канадских чеддар-сыров в 1943 г. 1-го класса совершенно не было, 2-го класса — 35,7%, в 1947 г. 1-го — 3,9%, 2-го— 42,5%. Финляндские эмментальский и эдем сыры оказались первого класса. М. Т.

27683. Разделение трифенилметановых пищевых красителей хроматографическим путем на колонке. Мак-Кьюэн, Томсон (A separation of the triphenylmethane food colors by column chromatography. McKeown G. G., Thomson J. L.), J. Assoc. Offic., Agric. Chemists, 1954, **37**, № 3, 917—920 (англ.)

В Канаде и США разрешено применять пять пищевых красителей типа трифенилметана: бриллиантовый синий FCF (I), светлозеленый SF Ж. (II), прочный зеленый FCF (III), гвинейский зеленый B (IV), фиолетовый бензиловый 4B (V). Авторы хроматографировали их на колонке с Al_2O_3. Водн. р-ры красителей подкисляли уксусной к-той (до 0,1 н.) и пропускали через колонку, промывали ее водой, а затем 1—3%-ным р-ром пиридина (2—3 *мл/мин*). При этом **IV** и **II** обесцвечивались, **III** становился темносиним, а **I** и **V** не менялись. После промывания водой (100 *мл*), через колонку пропускали ~ 100 *мл* р-ра уксусной к-ты (1+100) для восстановления цвета красителей. Изучено поведение отдельных красителей. При хроматографировании смеси, содержащей 0,5 *мг* каждого красителя (350 *мл* 1,5% р-ра пиридина), они располагались на колонке в следующем порядке: **III** (20—28 *мм*), **II** (22—34 *мм*), **V** (36—50 *мм*), **IV** (55—75 *мм*), **I** (56—72 *мм*). Бинарные смеси были исследованы с 1%-ным р-ром пиридина. Все пары, кроме **II** и **III**, **IV** и **I**, показали хорошее разделение. Описано количественное разделение смесей **I** и **II**, **I** и **III** с последующим спектрофотометрированием. Г. Н.

27684 Д. Особенности хранения яблок Молдавии. Фрайман И. А. Автореф. дисс. канд. техн. н., Тбилис. гос. ун-т, Тбилиси, 1954

27685 Д. Некоторые особенности электромеханической обработки плодов и овощей. Грудиновкер Г. Л. Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. технол. ин-т пищевой пром-сти, Одесса, 1954

27686 Д. Оптимальные расстояния между тарелками в молочных сепараторах. Липатов Н. И.

Автореф. дисс. канд. техн. наук, Моск. технол. ин-т мясной и молочной пром-сти, М., 1954

27687 Д. Качество сыра в зависимости от скармливания коровам различных культур зеленого конвейера. Оганян В. И. Автореф. дисс. канд. с.-х. н., Моск. с.-х. акад. им. К. А. Тимирязева, М., 1955

27688 П. Насосные установки для транспортировки жидких пищевых и других продуктов. Берделле-Хильге (Pumping units especially for conveying liquid foods and luxuries. Berdelle — Hilge Ph). Англ. пат. 710283, 9.06.54 [Food Manufacture, 1954, **29**, № 9, 379 (англ.)]

Установка состоит из центробежного насоса и электромотора, установленного на общем валу с насосом. Посредством переключателя всасывающий и нагнетательный трубопроводы могут попеременно сообщаться с входным и выходным отверстиями в корпусе насоса без значительной остановки подачи жидкости. Между двумя насосными установками может быть помещен вращающийся клапан для контроля или регулировки переключения. Установки подобной конструкции позволяют осуществлять любые желательные сообщения в системе транспортирующих жидкость трубопроводов и производить попеременную подачу жидкости в том или другом направлении. Н. К.

27689 П. Метод производства кукурузной муки. Диес-де-Сольяно, Берьосабаль (Method of producing corn tortilla fluor. Diez de Sollano Carlos S. F., Berriozabal Maria) [Process Millers, Inc.]. Пат. США 2704257, 15.03.55

Кукурузные зерна вымачивают в водн. р-ре $Ca(OH)_2$ с pH 11,5—14 при т-ре $\sim 78°$ ~ 1 часа. Затем одновременно высушивают зерна горячими газами при т-ре $\geqslant 180°$ и измельчают кукурузные зерна в муку. Сушку производят до $\sim 10\%$-ного содержания воды в муке таким образом, чтобы т-ра муки была $\leqslant 68°$. При обработке кукурузных зерен горячими газами уничтожаются бактерии и грибки и инактивируются ферменты, вызывающие прогоркание. В. Н.

27690 П. Состав и метод для улучшения качества муки. Пенн (Flour improving composition and method. Penn Frederic H.), Канад. пат. 496066, 15.09.53

Состав для отбелки муки состоит из порошкообразной смеси органич. перекиси, обладающей отбеливающими свойствами по отношению к муке, напр. перекиси бензоила, безводного углекислого магния и солей щел. металлов, содержащих от 2 до 10 молей кристаллизационной воды на 1 моль соли, напр., пирофосфата или сульфата натрия с 10 молекулами кристаллизационной воды. Кол-во отбеливающего агента должно быть достаточно для получения нужного эффекта, а кол-во солей (пирофосфата или сульфата) должно быть достаточно для предохранения отбеливающего агента от воспламенения. Б. Г.

27691 П. Устройство для вентилирования насыпных продуктов, в частности сахарной свеклы, картофеля и т. п. Гролльмиш, Венер (Vorrichtung zum Belüften von Schüttgut, insbesondere landwirtschaftlichen Produkten, wie Zuckerüben, Kartoffeln. Grollmisch Hermann, Wehner Hermann) [«Elfa» Apparate-Vertriebs-G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 926540, 18.04.55 [Z. Zuckerind., 1955, **5**, № 5, 252 (нем.)]

Устройство отличается тем, что вентиляция производится при помощи клапанов, которые под давлением насыпанного материала автоматически открываются, а при прекращении давления снова закрываются. Вентиляционные клапаны скреплены с покрывающим вентиль колпаком, который смонтирован на нажимной пружине и под действием определенного веса насыпанного материала преодолевает давление пружины и открывает клапан. Вышеуказанные колпаки передвигаются вместе с тарельчатым днищем, что предохраняет от попадания грязи внутрь вентиля. В тех случаях, когда имеющаяся оросительная коммуникация используется в качестве вентиляционной, за выпускным клапаном помещается поплавок, который при поступлении воды закрывает выпускной клапан для воздуха. Для тех случаев, когда оросительный штуцер служит также в качестве вентиляционного, у запирающего оросительного шибера проложена обходная коммуникация, в которой смонтированы один за другим вентиль для выпуска воздуха и поплавковый клапан. Л. Ш.

27692 П. Препарат для хлебопечения. Йёргенсен (Procédé pour la fabrication de pain. Jörgensen Holger) [Aktieselskabet Dansk Galrings-Industri]. Швед. пат. 290873, 17.08.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 25, 5650 (нем.)]

Для улучшения процесса брожения замешенного на дрожжах теста, к нему, или в муку, добавляется особый мальтазный препарат в сухом или в растворенном виде. А. У.

27693 П. Продукт для сохранения картофеля. Готре, Ментцер (Produit pour la conservation des pommes de terre. Gautheret R. J., Mentzer C.). Франц. пат. 1050296, 6.01.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 10, 2326 (нем.)]

Для предупреждения прорастания картофеля во время хранения его опудривают порошком, в котором носителем является мел, каолин, инфузорная земля и др., а в качестве действующего в-ва изопропилфенилтиокарбамат. Доза 2 *г* на 1 *кг* картофеля. Б. З.

27694 П. Колбаса. Лам (Sausage. Lamb M. W.). Англ. пат. 700219, 25.11.52 [Food, 1954, **23**, № 268, 37 (англ.)]

Полиэтиленовая оболочка для колбас изготовляется из тонкой пленки полиэтилена с мол. в. 7 000—19 000. При варке, жарении или тушении колбасы оболочка полностью разлагается без образования запаха; колбасный фарш остается в затвердевшем состоянии. Видимых остатков оболочки на фарше не сохраняется, а возможные следы ее безвредны. Шприцевание оболочки фаршем производится обычным образом. А. П.

27695 П. Оболочка для колбас и способ ее изготовления (Tekosuoli ja sen valmistustapa) [Wolff und Co. Kommandit-Ges. auf Aktien]. Фин. пат. 27411, 10.12.54

Оболочка для колбас изготовляется из альгиновой к-ты или из нерастворимых в воде ее солей. М. Т.

27696 П. Аппарат для измельчения мяса в консервных банках. Элдред (Apparatus for cutting meat in tins. Eldred H. R.) [Norman and Eldred, Ltd]. Англ. пат. 717608, 27.10.54 [Food Manufacture, 1954, **29**, № 12, 505 (англ.)]

Патентуется аппарат для измельчения мяса в консервных банках, состоящий из вращающегося стола, на котором имеется приспособление для закрепления консервной банки цилиндрич. формы, открытой с одного конца и наполненной колбасным мясом, и приспособления для измельчения мяса в банке по длине требуемого сечения. Возвратно-поступательное движение измельчающих ножей обеспечивается эксцентрич. установкой вращающегося вала. Имеется приспособление, которое в контакте с механизмом, закрепляющим банку, облегчает удаление ножей из банки без нарушения содержимого. После измельчения мяса банка автоматически подается на конвейер. Вращающийся стол обеспечивает подачу следующей банки для

измельчения мяса. Последовательность операций во времени контролируется автоматически. А. П.

См. также: 26014, 26020, 26055, 9165Бх, 9167—9169Бх, 9171Бх, 9195Бх, 9198—9200Бх

КОЖА. МЕХ. ЖЕЛАТИНА. ДУБИТЕЛИ. ТЕХНИЧЕСКИЕ БЕЛКИ

27697. Обзор исследований в кожевенной промышленности. Тюо (La recherche dans les industries du cuir. Thuau Urbain — J.), Rev. techn. inds. cuir, 1955, **47**, № 4, 71—75 (франц.)

27698. Действие больших ионов на коллаген и желатину. Панкхерст (The action of large ions on collagen and gelatin. Pankhurst K. G. A.), J. Soc. Leather Trades Chemists, 1953, **37**, № 10, 312—320 (англ.)

Приводятся соображения о возможности использования поверхностноактивных в-в в процессах кожевенного произ-ва. Е. Л.

27699. Белок лицевого слоя шкур крупного рогатого скота. Хувер, Вайола, Корн, Меллон (Protein of the grain membrane of cattle hide. Hoover Sam R., Viola Samuel J., Korn Alfred H., Mellon Edward F.), Science, 1955, **121**, № 3149, 672—673 (англ.)

Обзор работ по вопросу о строении лицевого слоя (мембраны) шкур крупного рогатого скота. Делается вывод о том, что изолированная мембрана лицевого слоя по своему составу очень близка к эластину. Библ. 7 назв. И. Э.

27700. Исследование солевых пятен. Кюнцель, Штирц (Untersuchungen an Salzflecken. Küntzel A., Stirtz T.), Leder, 1954, **5**, № 5, 97—109 (нем.; рез. франц., англ., исп.)

Химически и микроскопически были изучены солевые пятна на мокросоленых шкурах опойка и крупного рогатого скота. Установлено, что солевые пятна образуются не только на лицевой и бахтармяной сторонах, но и во внутренних слоях дермы. На основе изучения пятен, находящихся во внутренних слоях дермы, делается заключение о неправильности распространенного мнения, что солевые пятна образуются в результате жизнедеятельности бактерий. Высказывается предположение, что солевые пятна на мокросоленых шкурах являются следствием посмертного автолитич. распада остатков крови и других неколлагеновых белков шкуры, причем продукты распада образуют с соединениями Ca и Mg, находящимися в соли, осадки, характерные для солевых пятен. Для предупреждения появления солевых пятен рекомендуется консервирование производить возможно скорее после снятия шкуры и вводить в соль для консервирования в-ва, образующие нерастворимые соединения со щел.-зем. металлами, напр. полифосфаты. Введение карбоната или бикарбоната натрия преследует ту же цель. И. Э.

27701. Исследования по консервированию шкур мокросолением. Контио (Vuotien suolaustutkimuksia vuosina 1952... 1953. Kontio Pekka), Valtion tekn. tutkimuslaitos, 1955, **138**, 23 (фин.; рез. англ.)

Исследования по консервированию и хранению шкур были проведены в государственном технич. исследовательском учреждении в Финляндии в 1952—1953 гг. Предварительная промывка шкур в течение 30 мин. в проточной воде и последующее тузлукование их в течение 3 суток дает шкуру и кожу лучшего качества, чем засыпка шкур чистой морской солью. При хранении во влажных условиях получен бо́льший весовой выход, чем в более сухом хранилище, но качество кожи в последнем случае было лучше. Промывка шкур и тузлукование их улучшило качество хромовой кожи. Обработка шкур грязной использованной солью вызывает после 3—5 месяцев хранения появление в золеном голье пороков в виде цветных пятен, которые в основном исчезают при хромовом дублении. В течение 3—5 месяцев шкуры высыхали больше в подземном хранилище, чем в надземном. М. Т.

27702. Опыты по консервированию суданских овечьих и козьих шкур. Ферлонг, Нью (Curing trials with sudan sheep and goat skins. Furlong J. R., Knew E.), Colon. Plant and Animal Prod., 1954, **4**, № 1, 29—35 (англ.)

Изучалось влияние сорта соли, метода засолки и сушки в тени и на солнце овечьих и козьих шкур при их консервировании в условиях Судана. Установлено, что сорт соли и метод засолки не имеют существенного значения. Во время сушки и хранения кожи, консервированные солью, портятся. Очень хорошие результаты получают, если кожи после засолки вместо сушки пикелюют. Удовлетворительные результаты получают при сушке шкур в тени в любое время года. Сушка на солнце в жаркое время года плохо отражается на качестве кожи. В холодное время года, если т-ра не слишком высока, можно сушить шкуры на солнце. И. Э.

27703. Новый способ дезинфекции ящурного кожевенного сырья. Лучин И. И., Кузьмина Н. И., Легкая пром-сть, 1955, № 5, 39—40

Описывается метод дезинфекции ящурного кожевенного сырья сухим посолом с применением смеси поваренной соли и кремнефтористого натрия. И. Э.

27704. Роль лантионина в процессе иммунизации при обезволашивании. Шоу, Лоллар (The role of lanthionine in the unhairing immunization phenomena. Shaw Wilfred G., Lollar Robert M.), J. Amer. Leather Chemists Assoc., 1954, **49**, № 4, 291—299; Shoe and Leather Reporter, 1954, **274**, № 7, 13—20 (англ.)

Предварительная обработка шкур известью ослабляет ускоряющее действие сульфидов при обезволашивании. Это явление названо «иммунизацией» (И). Предполагалось, что И объясняется образованием в процессе обезволашивания под действием разб. щелочей лантионина. При этом дисульфидная связь R — S—S — R переходит в тиоэфирную R — S — R, более стойкую по отношению к щелочам. Для объяснения механизма обезволашивания исследовалась возможность образования лантионина в этом процессе и связь его с И. Образцы подвергались действию одной извести, извести с последующей обработкой сульфидом и сульфида различных конц-ий (0,1—1%) вместе с известью. Лантионин выделялся обработкой щелочами и определялся количественно. Наличие лантионина как в образцах, обработанных одной известью, так и в образцах, обработанных известью с сульфидом, показывает, что это соединение не является причиной И. Последняя, возможно, объясняется образованием при проникновении извести со стороны бахтармы более стойкого по отношению к ускорителям протеината кальция. При одновременной обработке известью и сульфидом натрия растворимость извести понижается, что затрудняет образование протеината и облегчает проникновение обезволашивающей жидкости в ткань. При этом белковые молекулы, содержащие небольшое кол-во сульфидных мостиков, разрушаются и волос и эпидермис отделяются от дермы. Е. Л.

27705. Микрофотографическое исследование кожи. Дас, Митра (Photomicrographic study of leather. Das B. M., Mitra S. K.), J. Scient. and Industr. Res., 1954, **13**, № 7, 517—520 (англ.)

Методом микрофотографирования изучено влияние отмоки, золения и мягчения на волокнистое строение голья. Исходным сырьем во всех опытах служила сухая козлина. Показано значение подготовительных операций кожевенного произв-ва для получения желаемых свойств кожи. К. Р.

27706. **Изучение красителей, применяемых для крашения кожи. Касноча** (Investigation of colors and dyes used in process of leather coloring. Casnocha Joseph A.), Leather and Shoes, 1954, **127**, № 19, 17, 23 (англ.)

27707. **Пигменты в покрывных красках для кожи. Метлицкая Р. А., Зайдес А. Л.,** Легкая пром-сть, 1955, № 1, 31—34

Были изучены железоокисные пигменты различных з-дов, применяемые для покрывного крашения кож. В исследуемых образцах определяли хим. состав, кроющую способность, цвет и структуру. Последнюю изучали рентгеновским и электронно-микроскопич. методами. Содержание Fe_2O_3 и рентгенографич. данные не определяют качества красок. Наибольшее значение для качества красок имеют размер и однородность частиц. При малых размерах частиц и их однородности пленка получается ровной, гладкой, блестящей и более прочной к трению. Размер частиц и их однородность хорошо определяются при помощи электронного микроскопа. И. Э.

27708. **Роль химии в отделке кожи. Шиндлер** (Die Rolle der Chemie in der Lederzurichtung. Schindler K.), Chem. Rundschau, 1955, **8**, № 4, 56—59 (нем.)

Дан обзор хим. процессов отделки кожи (жирования, крашения, аппретирования, импрегнирования). Приведена характеристика применяемых материалов и практического проведения производственных процессов. М. А.

27709. **Устойчивость белой кожи к разрушению под действием пота. Родди, Лоллар** (Resistance of white leather to breakdown by perspiration. Roddy William T., Lollar Robert M.), J. Amer. Leather Chemists' Assoc., 1955, **50**, № 4, 180—192 (англ.)

Под влиянием пота белая кожа в обуви изменяет окраску и приобретает ломкость. Показано, что в наиболее поврежденных потом местах кожи трипсин извлекает 26—28% коллагена; в ношеной обуви, не имеющей видимых признаков повреждения, ~ 10%, в исходной коже коллаген не извлекается. В поврежденных местах содержится больше молочной к-ты и растворимых хромовых солей. Изгибания кожи не влияют заметно на степень ее разрушения. Разрушение начинается в местах, подверженных давлению. Наибольшее раздубливающее действие на хромовую кожу оказывают лактат и бутират натрия, меньшее действие оказывает NaCl. Мочевина мало активна. Установлено, что пот разрушающе действует на хромовую кожу благодаря присутствию в нем оксикислот. Поэтому рекомендуется испытывать кожу на устойчивость к действию пота обработкой ее искусств. потом с добавкой 5% лактата натрия и выдерживанием образцов в течение 2 дней при 100% относительной влажности и 70°. Разные кожи после такой обработки имеют различную прочность к излому, что может служить характеристикой их устойчивости к действию пота. И. Э.

27710. **Влагомеры для кожевенного производства. Галин А. И., Галин М. А.,** Легкая пром-сть, 1954, № 7, 21—24

Описана конструкция и применение в кожевенной пром-сти электровлагомера, основанного на применении ВЧ-тока и дающего точность определения до 1%. Датчик сконструирован таким образом, что влияние различной толщины кожи на показания влагомера компенсируется изменением площади контакта. Описан также влагомер конструкции А. И. Галина, основанный на изменении омич. сопротивления кожи различной влажности (от 35 до 80%), с точностью измерения в пределах 1%. М. Л.

27711. **Определение адгезионной способности красочной пленки. Пилевский Г. Л.,** Легкая пром-сть, 1955, № 5, 37—39

Описывается метод испытания прочности нитроакрилового, акрилового и нитроцеллюлозного покрытий на хромовой коже. Испытуемый образец кожи склеивается с нитроцеллюлозной пленкой при помощи клея БФ-4. При помощи динамометра определяют усилие, необходимое для отрыва покрывной пленки. Фиксируют миним. и максим. значения адгезии пленки в сухом и мокром состоянии. И. Э.

27712. **Контроль рабочих растворов нитроэмали для кожи. Пилевский Г. Л.,** Легкая пром-сть, 1955, № 7, 49—50

Из предназначенных для контроля р-ров нитроэмали готовят пленки путем последовательного равномерного нанесения слоев на поверхность стекла с промежуточной их сушкой до образования пленки заданной толщины. Подсушенную пленку снимают со стекла, окончательно досушивают и подвергают механич. испытаниям. И. Э.

27713. **Объединение исследований в области кожевенного и обувного производства. Вудрофф** (The integration of leather and shoe research. Wooddroffe F. W.), Leather World, 1955, **47**, № 35, 683—685 (англ.)

Обзор работ Ново-Зеландского кожевенно-обувного ин-та по изучению свойств кожи, связанных с поведением ее в технологич. процессе пошивки обуви и ее эксплуатации в носке. И. Э.

27714. **Приборы для определения эксплуатационных свойств кожи. Вагнер** (Appareils de controle pour l'estimation de la valeur d'usage du cuir. Wagner Joseph), Rev. techn. inds cuir, 1955, **47**, № 7, 143—147 (франц.)

Обзор по вопросу о требованиях, предъявляемых к приборам и аппаратам для физико-механич. испытаний кожи. И. Э.

27715. **Определение проницаемости кож. Стратта** (Mesure de la perméabilité des cuirs. Stratta Reinero), Rev. techn. inds. cuir, 1955, **47**, № 2, 29—31 (франц.)

Описывается прибор и метод определения воздухо- и водопроницаемости кож в динамич. условиях. Определение производится при остаточном давл. 0,1 *ат* и при изгибании образцов (при частоте 60 изгибов в 1 мин.). Приводятся сравнительные результаты определения проницаемости нежированной кожи растительного дубления с толщиной 4,5 *мм* и кожи хромового дубления с толщиной 3 *мм* (содержание жира 5%). В динамич. условиях у растительной кожи водо- и воздухопроницаемость выше, у хромовой кожи воздухопроницаемость выше, а водопроницаемость ниже, чем при испытании в статич. условиях. И. Э.

27716. **Пористые резиновые материалы в качестве подошвы. V. Сообщение об основных свойствах кожи. Грасман, Цешиц, Штадлер** (Porenhaltige Gummimaterialien als Sohlenwerkstoff. V. Mitteilung über grundsätzliche Werkstoffeigenschaften des Leders. Graßmann W., Zeschitz E., Stadler P.), Leder, 1954, **5**, № 8, 183—186 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Описываются результаты сравнительного изучения свойств кожи и «пористых» видов резин, применяемых в качестве заменителей кожи. Поры в пористых резинах изолированы друг от друга, в то время как в коже они соединяются между собой. Поэтому пори-

стые резины не пропускают воду и воздух, а кожа при достаточной водонепроницаемости пропускает воздух и водяные пары. Кожа в отличие от каучукоподобных ее заменителей, включая и пористые резины, обладает способностью обратимо связывать водяные пары, что является важным положительным свойством кожи в санитарно-гигиенич. отношении. IV сообщение см РЖХим, 1955, 44958. И. Э.

27717. **Культура тарана в северных условиях. Якимов П. А., Куршакова Г. В., Власова А. Г.,** Легкая пром-сть, 1954, № 12, 42—45

Описываются работы по культивированию тарана дубильного (*Polygnoum coriarium grig*) в Ленинградской области. В первый год в корнях тарана накапливается в среднем 16—18% дубильных в-в. В стадии цветения в двухлетних корнях содержание дубильных в-в достигает 30% при доброкачественности (ДК) 65%, а в трехлетних, соответственно, 40 и 70%. Ко времени уборки урожая содержание дубильных в-в снижается в среднем до 20—22% при ДК 50—60%, что объясняется накоплением в корнях в-в нетаннидного характера. Наиболее целесообразным временем уборки корней в условиях Ленинградской области следует считать вторую половину сентября. Испытание кожевенно-технологич. свойств экстракта из корней тарана показало, что танниды, выращенного на севере тарана, особенно пригодны для дубления тяжелых кож. При совместном применении таннидов тарана с еловыми дубящие свойства последних значительно улучшаются. Работа показала целесообразность освоения промышленной культуры тарана в северо-западной полосе СССР. И. Э.

27718. **Новый способ облагораживания растительных дубильных экстрактов. Зюссер, Александреску** (O nouă cale de innobilare a tananţilor vegetali indigeni. Sűszer A., Alexandrescu G.), Rev. chim., 1955, **6**, № 5, 246—248 (рум.; рез. русс.)

Для облагораживания растительных дубильных экстрактов к ним добавляют полученный авторами синтан «солутан» (I). Приведены результаты сравнительного изучения действия I и синтана (II), получаемого конденсацией β-нафтолсульфокислоты с фенолом. Добавка 10% I обеспечивает полную растворимость дубящих в-в дубового экстракта (4° Bé), что не достигается даже при добавлении 86% II. При плотности сока 8° Bé дозировка I должна быть 15%. Колебания pH р-ров от 3 до 5,5 не изменяют действие I. В присутствии I р-р смеси дубового и елового экстрактов, который как правило дает осадок, остается прозрачным и после продолжительного дубления. Г. М.

27719. **Причины красной окраски кожи. Предварительное исследование. Хиллис** (The precursors of the red colour in leather. Preliminary survey. Hillis W. E.), J. Soc. Leather Trades Chemists, 1954, **38**, № 3, 91—102 (англ.)

Некоторые породы эвкалиптовых очень богаты таннидами, но использование их в кожевенной пром-сти ограничено их слишком большой вяжущей способностью и тем, что они окрашивают кожу в красный цвет. Последнее объясняется наличием лейкоантоцианинов — класса в-в, дающих при нагревании с разб. HCl в спиртовой среде яркокрасное окрашивание, объясняющееся образованием антоцианидина. При нагревании дубильных экстрактов с HCl-к-той и пропанолом было найдено следующее кол-во антоцианидинов (в % в пересчете на дельфинидин): кора малетто — 13,1 и 12,1; кора эвкалипта — внутренняя часть 4,0, середина — 10,0, наружняя часть — 9,9. Экстракт «Миртан» содержит 5,8% пеларгонидина. Миробалановый экстракт, не окрашивающий кожу в красный цвет, не содержит лейкоантоцианинов. Однако еловый экстракт, не окрашивающий кожу в красный цвет, содержит лейкоантоцианины, влияние которых в этом экстракте сказывается на повышенной неустойчивости таннида. Е. Л.

27720. **Сульфитцеллюлозные экстракты. Петри** (Sulphite-cellulose extracts. Petrie Walter), Australas. Leather Trades Rev., 1955, **51**, № 612, 9, 11 (англ.)

Краткий обзор по вопросу о применении сульфитцеллюлозных экстрактов в кожевенном произ-ве. И. Э.

27721. **Германский стандарт DIN, № 53388. Проект. Испытание искусственных пленок и искусственной кожи. Определение светостойкости.**— (Prüfung von Kunststoff-Folien und Kunstleder. Bestimmung der Lichtechtheit. Norm-Entwurf, Juli 1955, DIN 53388.—), Kunststoffe, 1955, **45**, № 9, 389—390 (нем.)

27722 К. **Химико-аналитический контроль в кожевенном и дубильно-экстрактовом производстве. Часть I.** М., Гизлегпром, 1955, 320 стр. с илл., 11 р. 80 к.

27723 Д. **Изучение процесса окуночного крашения кожевой ткани шубной овчины. Сергеева Т. А.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. технол. ин-т легкой пром-сти, М., 1954

27724 Д. **Исследование процесса сушки желатины. Розенталь Е. О.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. технол. ин-т пищ. пром-сти, М., 1955

27725 Д. **Гидрофилизация каучука для применения в производстве искусственной кожи. Акимова А. А.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. технол. ин-т легкой пром-сти, М, 1955

27726 П. **Способ дубления. Рекке** (Gerbverfahren. Raecke Bernhard) [Henkel and Cie G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 904098, 15.02.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 31, 7103 (нем.)]

Способ дубления состоит в применении: 1) эфиров или амидов α-галоидозамещенных жирных к-т и высокомолекулярных окси- или аминосоединений (I); 2) хлоруксусных эфиров или амидов (II) продуктов типа I, содержащих высокомолекулярные алифатич. группы; 3) продуктов, полученных обработкой II посредством I, содержащих высокомолекулярные ненасыщ. алифатич. группы; 4) эфиров или амидов высокомолекулярных α-галоидозамещенных жирных к-т и низкомолекулярных I. Пример: кроличье голье, продубленное 0,5% Cr_2O_3, додубливают в барабане 16% додецилового эфира хлоруксусной к-ты и 3,5% Na_2CO_3 и продувают через 15 мин. горячим воздухом при 60°. После дубления кожи оставляют лежать 20 дней. Р-ция кожи нейтральная. Затем их обрабатывают 200 ч. воды и 0,5 ч. Na_2CO_3 при 30° в течение 2 час. и тщательно промывают. После сушки кожу подвергают тяжке. Кожа получается прочная и мягкая. И. Э.

27727 П. **Способ дубления с применением борметилольных производных фенола. Надь** (Process of tanning with borated methylol phenols. Nagy Daniel E.) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2701749, 8.02.55

Шкуры, освобожденные от соли, обрабатывают при pH не менее 6,5 водн. р-ром полимеризующегося продукта конденсации, полученного в щел. среде конденсацией фенола с формальдегидом (в молярном соотношении от 1 : 1 до 1 : 2) и с 25% (от веса фенола) буры, с последующим переводом продукта конденсации в нерастворимое состояние внутри шкуры. И. Э.

27728 П. **Метод отделки кожевенных товаров. Террай** (Procédé de finissage des peausseries et produit en résultant. Terrail E. C. R.). Франц.

пат. 1074434, 5.10.54 [Rev. techn. inds. cuir, 1955, **47,** № 6, 141 (франц.)]

Метод отделки кожи состоит в нанесении на нее с лицевой или бахтармяной стороны или с обеих сторон пленки из синтетич. смолы при помощи клея или методом сплавления (сваривания). И. Э.

27729 П. Метод улучшения способности кожи к шлифованию (Procédé pour améliorer l'aptitude au ponçage des cuirs) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Франц. пат. 1093365, 3.05.55 [Rev. techn. inds. cuir, 1955, **47,** № 6, 141 (франц.)]

Хромовая кожа после нейтр-ции вносится в 1,5—2-кратный объем воды (все дозировки от строганого веса) при 40°. Во вращающийся барабан вводят 0,5—0,7% жировой эмульсии. Через 10 мин. вводят 0,5% яичного желтка, смешанного с водой (1 : 5). Вращают 40 мин. и через ось барабана вводят 1—4% колл. суспензии SiO_2, полученного пирогенетич. путем или путем осаждения в водн. среде с образованием суспензии (1 : 10). Дальнейшая отделка производится обычным способом. Кожа получается однородной бархатистости с более или менее коротким ворсом. Жилистость значительно уменьшается. И. Э.

27730 П. Получение водорастворимого продукта конденсации (Production of watersoluble condensation products) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik]. Англ. пат. 701103, 16.12.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48,** № 11, 6742 (англ.)]

Продукты, осаждающие альбумин и обладающие дубящими свойствами, получают путем конденсации при повышенной т-ре продуктов присоединения бисульфита к насыщ. алифатич. кетонам или альдегидам с CH_2O и фенолами или их производными, исключая их сульфокислоты, или соответствующими метилольными производными или высоко конденсированными фенолформальдегидными смолами. П р и м е р: 60 ч. ацетона приливают при помешивании и охлаждении в р-р 124,8 ч. порошкообразного бисульфита натрия в 100 ч. воды. Через 10—15 мин. приливают смесь 432 ч. высокоочищ. крезола, 30 ч. едкого натрия и 50 ч. воды. Смесь нагревают до 60° и при помешивании вводят 420 ч. 30%-ного CH_2O. Нагревают смесь 25 мин. при 90—93°. Когда первоначально мутная смесь становится прозрачной, т-ру снижают до 80° и выдерживают при этой т-ре 2 часа. Добавляют 55 ч. резорцина и смесь нагревают до 96—98°. Эту т-ру поддерживают до тех пор, пока разбавленная водой и подкисленная муравьиной к-той проба будет оставаться прозрачной в течение 8—10 час. И. Э.

27731 П. Способ получения водорастворимых продуктов конденсации. М е й с т е р (Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen Kondensationsprodukten. M e i s t e r M a r t i n) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 916224, 5.08.54 [Chem. Zbl., 1955, **126,** № 7, 1657 (нем.)]

Нерастворимые в воде высокомолекулярные продукты конденсации, полученные взаимодействием 2 молей резорцина (или смесей его с другими, предпочтительно, многоатомными фенолами) с 1—1,5 молями α, β-ненасыщ. альдегида в присутствии воды, для превращения в водорастворимые полимеры нагревают с солями H_2SO_3, с многоатомными фенолами или с солями ароматич. оснований, взятыми в кол-ве $\leqslant 1$ моля на все кол-во взятого в р-цию α, β-ненасыщ. альдегида. Напр., конденсацией 110 ч. резорцина с 35 ч. акролеина в водн. среде в присутствии HCl получают нерастворимый в воде продукт, который можно сульфитировать с помощью $NaHSO_3$ в водн. среде или обработать резорцином, пирокатехином, пирогаллолом, солянокислым анилином или α-нафтиламинхлоргидратом. Продукты применяются в качестве дубителей. Я. К.

27732 П. Использование клеевой воды, получаемой при переработке китового сырья. Д е й в и с (Treatment of whale gluewater. D a v i s W. C.) [Sharples Corp.]. Англ. пат. 687513, 18.02.53 [Chem. Zbl., 1955, **126,** № 6, 1406 (нем.)]

Доводят pH клеевой воды, получаемой при переработке кита, при помощи к-ты, напр. H_2SO_4, до 4—5, нагревают до т-ры выше 180°, оставляют в покое не менее чем на 15 мин. и отделяют, если нужно после упаривания под вакуумом, ворвань и нерастворившиеся части. Из водн. р-ра получают сухой продукт. И. Э.

27733 П. Клей. Г л а у б е р т (Colle. G l a u b e r t S.). Франц. пат. 1072809, 16.09.54 [Chimie et industrie, 1955, **73,** № 6, 1204 (франц.)]

В клеи на основе казеина или другого белка добавляют смесь тонко измельченных цианамида кальция и карбоната кальция. И. Э.

27734 П. Получение белка (Recovery of protein) [Aktiebolaget Separator]. Австрал. пат. 157607, 29.07.54

Патентуется метод получения искусственно коагулированного белка из белоксодержащей жидкости. По крайней мере часть белка растворяют добавлением растворяющего средства, напр. р-ра щелочи или к-ты; часть нерастворившего в-ва удаляют, затем в жидкость добавляют осаждающее средство, напр. серную к-ту, для осаждения белка. После осаждения жидкость центрифугируют в сепараторе. Отделившуюся густую массу разбавляют жидкостью и снова центрифугируют один или несколько раз для удаления загрязнений; жидкость от первой промывки или часть ее возвращают в процесс, добавляя ее вместе с растворяющим средством или до его прибавления. И. Э.

27735 П. Метод выделения белка из сыворотки. Х а л л (Process for recovering protein from whey. H u l l M. E.) [Armour and Co.]. Англ. пат. 704209, 17.01.54 [Dairy Inds, 1954, **19,** № 9, 745 (англ.)]

Метод заключается в доведении pH сыворотки до 7,0—8,3 путем нейтр-ции любой, пригодной для этой цели, щелочью, с последующим нагреванием до 82—100°. После перемешивания сыворотки pH снижается до 4,1—4,5 добавлением к-ты, вступающей в р-цию с карбонатами, что сопровождается выделением CO_2, выносящей при этом свернувшийся белок в виде плотной массы на поверхность сыворотки. Преимущества метода заключаются в экономии времени за счет устранения медленного процесса осаждения белка. В. Н.

27736 П. Метод получения искусственной кожи из кожевенных отходов. Ш у а н (Procédé de reconstitution de cuir à partir de craûtes. C h o u a n e M.). Франц. пат. 1043594, 10.11.53 [Leder, 1955, **6,** № 8, 187 (нем.)]

Кожевенные отходы сортируют по толщине, происхождению и методу дубления, тщательно промывают, отжимают и покрывают связующим в-вом; затем раскладывают на железном листе в несколько слоев, перекладывая их войлоком, покрывают железным листом и прессуют в течение нескольких часов при 50—100 *ати*, сушат в мягких условиях, строгают до нужной толщины, снова прессуют, возможно с нанесением мереи, и отделывают обычным образом. И. Э.

27737 П. Способ производства паропроницаемой ткани, не пропускающей жидкость. Б и ф е л д, М о р р и с о н (Process of producing vapor permeable fluid repellent fabrics. B i e f e l d L a w r e n c e P., M o r r i s o n A l b e r t R.) [Owens-Corning Fiberglas Corp.]. Пат. США 2673824, 30.03.54

Для получения паропроницаемой не пропускающей воду гибкой ткани и слоистого материала на ее основе, применяемого в качестве искусств. кожи, стеклянную ткань обрабатывают жидкой композицией, содержащей

10—50 вес% твердой самолы, способной течь под давлением при нагревании, пропитывая при этом ткань. Пропитанная ткань нагревается для удаления летучих, так что твердые частицы смолы равномерно распределяются по ткани, после чего ткань в один или несколько слоев прессуется при т-ре плавления смолы. При этом уменьшается кол-во и площадь непропитанных смолой микроскопич. участков, которые занимают 20—65% площади и являются паропроницаемыми, но не пропускают воду. Содержание смолы в пропитанной ткани составляет (в объемн. ч.) 5—50 смолы на 10 волокна. Б. К.

См. также: 27455, 27456; 8436—8438Бх, 8476Бх, 8478Бх, 8488Бх, 8508Бх

ПРОЧИЕ ПРОИЗВОДСТВА

27738. Возможные применения продуктов деления в химической промышленности. Райт (Potential uses for fission products in the chemical industry. Wright J.), Chemistry and Industry, 1955, № 13, 1026—1031 (англ.)

Обзор перспектив применения продуктов из атомных реакторов в хим. пром-сти для изменения свойств высокополимеров, индуцирования цепных р-ций и проведения различных синтезов неорганич. и органич. в-в с использованием радиоактивного излучения. Библ. 19 назв. В. Ш.

27739. Характеристика алюмогеля, полученного из отходов хромпикового производства. Магаршак Г. К., Тарасова В. Н., Волгин Б. П., Тр. Уральского н.-и. хим. ин-та, 1954, № 1, 55—63

Гелеобразный труднофильтрующийся осадок хромаля, полученный при очистке щелоков Na_2CrO_4 от $NaAlO_2$ действием H_2SO_4, содержит 15—20% $Al(OH)_3$ и 80—85% воды, загрязнен хроматом и сульфатом натрия и нерастворимыми компонентами хромитовой руды и доломита. Для получения алюмогеля хромаль обезвоживают двухкратным отжимом на гидравлич. прессе, гранулируют двухкратным продавливанием в цилиндрики диам. 5 *мм*, сушат в тоннельной противоточной сушилке и активируют в течение 4—6 час. при 325° (оптимальная т-ра). Так как полученный продукт (I) загрязнен, то он не может заменить обычный алюмогель (II) в процессах катализа, но как адсорбент он не уступает II и силикагелю, превосходя их по статич. активности, особенно при сушке воздуха с высоким содержанием паров воды. Заводские опыты показали, что I дает степень осушки O_2 (точка росы —54°) не ниже, чем II, а активность I в два раза выше. I можно применять вместо силикагеля для осушки отработанных трансформаторных масел, причем в данном случае т-ра активации I не влияет на его активность; по сравнению с другими адсорбентами I является самым активным: он снижает кислотное число с 0,4 до 0,04—0,03 *мг* KOH при перколяции и до 0,064 *мг* KOH при контактном методе; расход его составляет 50 *кг* на 1 *т* окисленного масла: загрязненный I можно реактивировать (три раза) путем отмывки от него масла кипящим дистиллатом с последующей сушкой при 110°; с учетом реактивации расход I составляет 17—20 *кг* на 1 *т* масла. Г. Р.

27740. Характеристики люминесцентных составов. Уэйц (Characteristics of phosphors. Weitz C. E.), Illum. Engng, 1954, **49**, № 5, 227—235 (англ.)

Обзор промышленного произ-ва люминесцентных составов (галофосфата кальция) для люминесцентных ламп. Улучшение качества составов обеспечивается строгим контролем процессов. Эффективность получаемых составов достигает 80—90% от теоретических. Б. Г.

27741. Технология получения угольных электродов на одном из советских заводов. Елишку (Despre technologia electrozilor de cărbune intr-o uzină sovietică. Elişcu I.), Rev. chim., 1955, **6**, № 5, 222—228 (рум.; рез. русс.)

Описаны технологич. процесс изготовления угольных и графитированных электродов на советском з-де и оборудование, применяемое для этой цели. Я. М.

27742 П. Способ улучшения обрабатываемости тонкодиспергированного кремнезема. Клёпфер (Verfahren zur Verbesserung der Verarbeitungseigenschaften von feinverteilter Kieselsäure. Kleepfer Harry) [Deutsche Gold-& Silberscheideanstalt vormals Roessler]. Пат. ФРГ 893497, 15.10.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 15, 3304 (нем.)]

Тонкодиспергированная высокоактивная SiO_2 подвергается дополнительной обработке, увеличивающей насыпной вес, в частности с применением давления, напр., в прессах, дробильных машинах с бегунами или в смесителях. Н. С.

27743 П. Катализатор Pt на глиноземе (Platinum on alumina catalyst) [Universal Oil Products Co.]. Австрал. пат. 161052, 24.02.55

Пропитывают глинозем р-ром PtS_2 в HNO_3 или H_2SO_4 и прокаливают при 260—650°. Ю. Г.

27744 П. Обработка катализаторов из фторида алюминия или фторида циркония трехфтористым хлором. Бандес, Миллер (Treatment of aluminum fluoride or zirconium fluoride catalysts with chlorine trifluoride. Bandes Selwyn, Miller Charles B.) [Allied Chemical & Dye Corp.]. Пат. США, 2709688, 31.05.55

Для улучшения каталитич. свойств свежего или отработанного катализатора (К) из AlF_3 или ZrF_4 над ним пропускают ClF_3 при т-ре $< 600°$ (лучше 100—400°) в течение достаточного времени. При этом происходит выгорание посторонних в-в и уменьшение размеров кристаллов К. Для регенерации отработанного или активации свежего К из ZrF_4 над ним пропускают ClF_3 при 275—325° в течение 15—45 мин., а затем выдувают К из реактора током инертного газа (N_2, CO_2 или He). В. Ш.

27745 П. Способ получения для каталитических целей тел сферической или линзообразной формы, устойчивых к истиранию. Фишер, Сидов (Verfahren zur Herstellung von sphärischen oder linsenförmigen abriebfesten Körpern für katalytische Zwecke. Fischer Karl, Sydow Robert) [Deutsche Erdöl-A.-G.]. Пат. ФРГ 922530, 17.01.55

Тела сферич. или линзообразной формы получают прибавлением по каплям в среду, осаждающую альгинаты (А) суспензии, которая содержит желатинообразные в-ва, предварительно равномерно смешанные с водн. р-ром А. В качестве осаждающей среды могут использоваться разб. к-ты, соли щел.-зем. и тяжелых металлов ($CaCl_2$) в водн. или спирт. р-рах, а также газы или пары. Выпавшие сферич. частички высушивают и прокаливают до спекания. Для ускорения процесса катализатор (напр., порошок NiO в кол-ве 0,5% от смеси) прибавляют или к суспензии А или в осаждающую среду. Сам осадитель может являться катализатором (напр., 5%-ный р-р $Co(NO_3)_2$). Кроме этого, катализатором можно обрабатывать выпавшие частицы до или после сушки или спекания. Активирование катализаторов производится путем их восстановления или окисления (обработка K_2CrO_4). Для снижения тиксотропии и (или) замедления осаждения А к суспензии могут прибавляться щелочи, Na_2CO_3, фосфаты или пирофосфаты. Пример, 100 *г* каолина смешивают с 100 *г* полевого шпата и взмучивают в 1000 *г* 5%-ного А натрия. Затем в эту суспензию прибавляют по кап-

лям 25%-ный р-р $CaCl_2$. Затвердевшие сферич. тела через 5 мин. извлекают из осаждающей ванны, промывают водой до удаления избыточного осаждающего р-ра, сушат при т-ре выше 100° и спекают при ~ 1100°. Получают твердые пористые тела. Д. К.

27746 П. Пирофорный материал, стабильный на воздухе, и способ его изготовления. Аничетти (I luft varaktigt pyrofort material och sätt för dess framställning. Anicetti R. J.) [Metal Hydrides Inc.]. Швед. пат. 142627, 20.10.53

Пирофорный материал, стабильный на воздухе, состоит из 20—75 вес. % Pb и 80—25 вес. % Zr. К. Г.

27747 П. Катализатор для синтеза и изомеризации. Облад, Миейкен (Catalyseur et procédé pour le forming et l'isomérisation. Oblad Alex G., Miuiken Thomas H. Jr) [Cie Française des Procédés Houdry]. Франц. пат. 1061935, 16.04.54 [Chimie et industrie, 1954, **71**, № 6, 1158 (франц.)]

Катализатор состоит из малого кол-ва благородного металла (напр. Pt), распределенного на основе из глинозема, предварительно обработанной к-той; катализатор не содержит галоидных солей. О. С.

27748 П. Флуоресцирующий пигмент (Fluorescent pigment) [Interchemical Corp.]. Австрал. пат. 161688, 18.03.53

Пигмент, флуоресцирующий при дневном свете, получают при взаимодействии водн. р-ра соли Al, Zn, Mg или щел.-зем. металла с водн. р-ром NH_4-соли алкидной смолы, приготовляемой действием NH_3 (стехиометрич. кол-вом) на алкидную смолу с высоким кислотным числом. Р-цию проводят в присутствии флуоресцирующего красителя, взятого в кол-ве 1—4% от веса смолы. Б. Г.

27749 П. Светящиеся экраны для катодных трубок. Хиндерер (Leuchtschirm für Kathodenstrahlröhren. Hinderer Hermann) [Siemens und Halske A.-G.]. Пат. ФРГ 898042, 26.11.53 [Glastechn. Ber., 1954, **27**, № 1, P2 (нем.)]

Светящиеся экраны к катодным трубкам для получения очень ярких и коротких световых вспышек изготовляются из окислов щел.-зем. металлов, предпочтительно из окислов редких земель. С. Т.

27750 П. Трубка, усиливающая изображение. Колтман, Лонджини (Bildverstärkerröhre. Coltman John W., Longini Richard L.) [Westinghouse Electric Corp.]. Пат. ГФР 896396, 12.11.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 30, 6798 (нем.)]

Между светящимся слоем и фотокатодом, состоящим из Cs-Sb, лежит электропроводящий прозрачный разделительный слой из SnO или SiO_2, который получают, осаждая на нагретый светящийся слой пары солей Sn с летучим отрицательным радикалом (напр. $SnCl_2$ или $(C_4H_9)_2SnCl_2$) или пара $SiCl_4$. А. К.

27751 П. Метод удаления и утилизации покрытий. Захариасон (Method of removing and salvaging adherent materials. Zachariason Richard H.) [Radio Corp. of America]. Пат. США 2710286, 7.06.55

Водонерастворимый флуоресцентный материал (I), закрепленный посредством водорастворимого связующего в-ва (СВ) и покрытый проницаемым для электронов Al-слоем, удаляют с экрана катодной трубки с целью повторного использования. На экран направляют струю порошка карбоната щел. металла, при этом с экрана удаляются I, СВ и Al. Образовавшуюся смесь обрабатывают водой и получают р-р карбоната щел. металла, СВ и Al. Далее отделяют I от этого р-ра. При этом I не должен вступать в хим. р-цию с водн. р-ром карбоната щел. металла. В. Ш.

27752 П. Способ изготовления слюдяной изоляции. Сенаркл ан (Förfaringssätt för framställning av isoleringer av glimmer. Senarclens G. de) [Samica Soc. des Applications du Míca Soc. An.]. Швед. пат. 149298, 22.03.55

Предложен способ изготовления слюдяной изоляции, по которому слюду нагревают до 800—850°, а затем подвергают действию кислой или щел. водн. среды, после чего слюда легко поддается механич. обработке и формовке. К. Г.

27753 П. Переработка отбросных травильных растворов. Хейс, Джонсон (Disposal of waste pickle liquor. Heise Lorenz William, Johnson Milton) [A. O. Smith Corp.]. Пат. США 2692229, 19.10.54

Отработанные травильные р-ры, содержащие H_2SO_4 и соли Fe^{2+}, смешивают с окисями щел.-зем. металлов до полной нейтр-ции жидкости и осаждения солей железа. Далее подвергают окислению от 2 до 5% Fe^{2+} в Fe^{3+} для улучшения фильтруемости осадка, который отделяют от р-ра. С. К.

КОРРОЗИЯ. ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ

27754. Коррозия металлов. Иваньи (Korrózió — a fémek alattomos ellensége. Ivánai István), Papir és nyomdatechn., 1954, 6, № 11, 346—348 (венг.)

Обзор электрохим. и хим. коррозии металлов. И. К.

27755. Сообщение о конференции по вопросам коррозии стальных конструкций. Яреш (Zpráva z konference o korosi ocelových konstrukcí. Jareš Vojtěch), Věst. českosl. akad. věd., 1955, 64, № 9-10, 407—409 (чеш.)

Первая конференция по вопросам коррозии, созванная Чехословацкой академией наук в июне месяце 1955 г., с участием ученых других стран. М. М.

27756. Защита от коррозии. Лаутерс (Über Korrosionsschutz. Lauters K.), Feingerätetechnik, 1955, 4, № 5, 232—234 (нем.)

Общие сведения о защите металлов от коррозии. Рассматриваются анодные и катодные покрытия, защитные свойства Zn-покрытий, анодирование литья из Al-сплавов в H_2SO_4. Е. З.

27757. Изучение коррозии и защита от нее. Клас, Хогарц (Erkenntnisse über die Korrosion und den Korrosionsschutz von Eisen und Stahl. Klas Heinrich, Hogartz Walter), Stahl und Eisen, 1953, **73**, № 20, 1302—1308 (нем.)

Обзорная статья по вопросам защиты от коррозии Fe и стали горячими, гальванич., неметаллич. неорганич. и органич. покрытиями. Библ. 145 назв. Е. З.

27758. Коррозия и защита от неё. Аотани （錆と防錆について.青谷薫），マシナリー，Масинари, Machinery, 1954, **17**, № 7, 651—654 (япон.)

Статья общего характера по вопросам коррозии и методам защиты от нее главным образом стальных промышленных конструкций. Л. Г.

27759. Коррозия и защита от коррозии энергетических установок. Часть I. Мюллер (Korrosion und Korrosionsschutz an Energieanlagen. Teil I. Müller B.), Energietechnik, 1955, **5**, № 9, 406—412 (нем.)

Обзор. Основные предпосылки электрохим. теории коррозии металлов. Особо рассматриваются вопросы почвенной коррозии, методы защиты от нее, данные по блуждающим токам и т. п. Рекомендуется катодная

защита, а также применение протекторной защиты (Zn-, Al- и Mg-аноды). С. К.

27760. **Механизм коррозии водопроводных труб. Элайссен, Лам III** (Mechanism of water pipe corrosion. Eliassen Rolf, Lamb III James C.), Water and Sewage Works, 1955, **102**, № 6, R107—R112 (англ.)

Основы теории электрохим. коррозии металлов применительно к условиям эксплуатации водопроводных труб. А. М.

27761. **Потери от коррозии в химической промышленности Венгрии. Ковач** (A magyar vegyipar korróziós kárai. Kovács Klára), Magyar kémik. lapja, 1955, **10**, № 10, 306—309 (венг.)

27762. **К вопросу о влиянии формы катода на отношение величин электрической эрозии анода и катода. Афанасьев Н. В., Миткевич С. П.**, Изв. АН БССР, 1955, № 1, 119—121

Исследовалось влияние формы катода на отношение величин электрич. эрозии анода и катода ($\Delta m_а / \Delta m_к$) в процессе разряда между электродами из Pb, Cu и Al при числе разрядных импульсов 1000, напряжении на электродах 220 *в*, емкости разрядного контура 120 *μф*. В зависимости от формы катода (кубик, полусфера $R = 5$ *мм*) для всех исследованных металлов наблюдалась большая эрозия анода. Для стержней (катод) сечением 4×4 и 2×2 *мм* эрозия катода оказывается тем больше эрозии анода, чем меньше сечение первого. Форма анода для всех испытаний — кубик. Наблюдаемая зависимость связывается авторами с изменением условий распределения тепла в электродах в процессе разряда. Я. Л.

27763. **Электрохимическая коррозия деревянных частей судов. Пакман** (Electrochemical attack on boat timbers. Packman D. F.), Wood, 1954, **19**, № 9, 358—359 (англ.)

Указывается, что главной причиной разрушения древесины судов в непосредственной близости к металлич. крепежным деталям является электрохим. коррозия (ЭК), обусловленная наличием контакта различных металлов с сырой древесиной. Показателем ЭК служит образование щелочей и к-т на отдельных участках деревянных деталей судов, а также местные разрушения красок и лаков, покрывающих дерево. Отмечено влияние породы древесины на скорость ЭК. Рекомендуется применение для крепежных изделий судов одинаковых или однородных металлов, а также электрич. изоляция деревянных и металлич. деталей. Я. Л.

27764. **Теоретический обзор свойств полярных антикоррозионных добавок. I. Сакураи, Баба, Косо** (有極性防錆剤に關する研究（第1報）. 防錆剤評價に關する基礎的考察. 櫻井俊男，馬場哲郎，小曽繁), 油脂化學協會誌. **Юси кагаку кёкайси**, J. Oil Chemists Soc. Japan, 1954, **3**, № 5, 16—21 (япон.)

Действие антикоррозионных добавок рассматривается на основе адсорбционных явлений, растворимости смазки в р-рителе и строения пленок на металлах. Указывается на существование связи между указанными явлениями и свойствами и антикоррозионным эффектом смазки. Рекомендован эксперим. метод для предварительной оценки качества смазки. Г. Р.

27765. **Атмосферная коррозия гальванических пар. Комптон, Мендицца, Брэдли** (Atmospheric galvanic couple corrosion. Compton K. G., Mendizza A., Bradley W. W.), Corrosion, 1955, **11**, № 9, 35—44 (англ.)

Экспериментальные данные по коррозии гальванич. пар различных металлов (Al, Mg, хромистая сталь с 16% Cr, сталь 18—8, монель-металл, латунь, Cu, Ag, Fe и образцы с гальванич. покрытиями из Ni, Cr, Sn, Pb, Zn и Cd) в атмосферных условиях, полученные путем измерения потенциалов и сил тока таких пар в условиях тонкого слоя электролита между электродами и путем определения коррозионных потерь пар, испытывавшихся в морской, промышленной и тропич. атмосферах, показали, что в большинстве исследованных случаев соответствие между результатами коррозионных потерь и измеренными значениями силы тока хорошее. На основании полученных данных испытывавшиеся металлы можно сгруппировать таким образом, что становится возможным определить, какой из контактирующих двух металлов, находящихся в различных группах, будет подвергаться коррозии. Иногда получаются противоположные результаты, но в этих случаях, как правило, эффект от работы пары небольшой. Контакт между металлами, расположенными в одной группе, может иногда вызвать сильную коррозию одного из контактирующих металлов. Проводится различие между атмосферной коррозией гальванич. пар в условиях присутствия и отсутствия защиты от осадков. И. Л.

27766. **Биокоррозия железа и стали. Апдеграфф** (Microbiological corrosion of iron and steel. Updegraff David M.), Corrosion, 1955, **11**, № 10, 44—48 (англ.)

Обзор литературы по вопросам биокоррозии Fe и стали. В. П.

27767. **Теоретические основы почвенной коррозии металлов. Маркович, Дуги** (Teoretske postavke korozije metala u tlu. Marković Tihomir, Dugi Zvonimir), Nafta (Zagreb), 1955, **6**, № 6, 175—179 (хорв.; рез. нем.)

Рассмотрены вопросы почвенной коррозии Fe в зависимости от соотношения вода — воздух в грунте как часть общего вопроса о протекании коррозионного процесса в насыщ. и не насыщ. водой почве. Отмечено изменение порядка р-ции растворения Fe при изменении вышеуказанного соотношения вследствие ухудшения переноса кислорода в насыщ. грунте по сравнению с ненасыщенным. Я. Л.

27768. **Селективная коррозия углеродистой стали. Чокан** (Karbonacél szelektív korróziója. Pál Csokán), Kohász. lapok, 1954, **9**, № 5, Öntöde, 114—116 (венг.)

Описан случай избирательной коррозии (К) зажимов, применяемых при хромировании, изготовленных из углеродистой стали с содержанием 4,7% С. Зажимы несколько месяцев соприкасались с электролитом, содержащим (в *г/л*): Cr_2O_3 300, H_2SO_4 3, и находились под действием катодного тока 50 *а/дм²*. В результате К зажимы полностью потеряли свою форму и размеры, поверхность их размягчилась, стала губчатой, перлитные участки металла растворились и на их месте образовались пустоты, обнаруженные при металлографич. исследовании. К наружной и внутренней поверхности была одинаковой. В местах плотного контакта между деталями (резьба) К была значительно меньшей. Предполагается, что механизм описанного вида К характеризуется следующим анодным процессом: $Fe + nH_2O \rightarrow Fe^{2+} \cdot nH_2O + 2\theta$ и окислительным процессом по ур-нию: $4Fe^{2+} \cdot nH_2O + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Fe^{3+} \cdot nH_2O + 4OH^-$. Я. Л.

27769. **Коррозия стали под действием газов, растворенных в воде. Уоткинс, Райт** (Corrosive action on steel by gases dissolved in water. Watkins J. Wade, Wright Jack), Petrol. Engr, 1953, **25**, № 12, B-50, B-51, B-53, B-55, B-57 (англ.)

Изучалась коррозия мягкой стали под действием газов (O_2, CO_2, и H_2S), растворенных в воде, в конц-иях, обычно встречающихся при эксплуатации нефтяных скважин (O_2 2—8, CO_2 20—750, H_2S 2—2640

мг/л). Испытания проводились при 26,7° и атмосферном давлении. Результаты испытаний показали, что скорость коррозии образцов, подвергающихся воздействию O_2, почти пропорциональна кол-ву растворенного O_2. Коррозия имеет точечный характер, типичный для кислородной коррозии. При воздействии на образцы CO_2 изъязвление поверхности меньше, чем при воздействии O_2, но более глубокое. При испытаниях в р-рах, содержащих H_2S, наблюдается резкое увеличение скорости коррозии в пределах конц-ии H_2S 0—150 *мг/л*; в области 150—400 *мг/л* скорость коррозии остается на одном уровне, затем резко снижается, и, начиная с конц-ии H_2S 1600 *мг/л*, скорость коррозии вновь приобретает постоянное значение. Образцы после испытаний имеют незначительное кол-во язв и большое кол-во вздутий и покрыты темной плотно пристающей пленкой. Продуктом коррозии в серии опытов с H_2S является FeS. Предполагают, что FeS играет роль замедлителя коррозии в ранних стадиях коррозионного процесса и активатором в поздних. Одним из объяснений пассивности образцов при воздействии конц. р-ров H_2S является предположение, что хим. состав покрытия различен при различных конц-иях H_2S (при высоких конц-иях H_2S возможно образование полисульфидов). В. Л.

27770. Сравнение интенсивности коррозии чугунов и сталей в различных средах. Тимербулатов М. Г. В сб. исслед. интенсивности коррозии чугунов и сталей в различных средах. Машгиз, 1953, 93—113

27771. О химических свойствах золота. Рауб, Энгель (Über die chemischen Eigenschaften des Goldes. Raub Ernst, Engel Annemarie), Z. Metallkunde, 1953, **44,** № 7, 298—301 (нем.)

Исследование скорости коррозии прокатанных и отожженных образцов бинарных сплавов Au с Ag, Cu и Ni сплавов Au-Ag-Cu и сплава Au-Cu-Ni-Mn (Cu : Ni : Mn- 27 : 22 : 1) при 20° в газовой среде, содержащей 1 ч. H_2S и 5 ч. воздуха, в 0,2 М р-ре Na_2S_2, парах S в вакууме, р-ре 3%-ной NaCl + 0,1% H_2O_2 и в воздухе 80%-ной относительной влажности при 60° показало, что коррозионная стойкость сплавов уменьшается с уменьшением содержания Au в сплаве. В. М.

27772. Коррозия алюминиевых холодильников в ванне для электроосаждения цинка. Левин А. И., Помосов А. В., Рогаткина Т. Н., Ж. прикл. химии, 1953, **26,** № 12, 1245—1251

Приведены результаты изучения скорости коррозии (К) Al в процессе электролиза сернокислых р-ров Zn в зависимости от т-ры, конц-ии H_2SO_4, содержания примесей в электролите и методов обработки поверхности металла. Скорость К Al-холодильников непосредственно в цеховых условиях была исследована в зависимости от местоположения их в электролизной ванне. Установлено, что скорость К заметно растет в присутствии некоторых катионов (Cu, Sb, As, Bi, Co, Pb) и, особенно сильно, в присутствии анионов Cl и F в связи с изменением потенциала Al. Изменение конц-ии H_2SO_4 от 100 до 140 *г/л* не влияло практически на скорость К. Наличие в р-ре кремнекислоты (10—100 *мг/л*) уменьшает скорость К. Хим. оксидирование Al в смеси CaO + + $CaSO_4$ дает значительно худший эффект, чем анодное оксидирование в 20%-ной H_2SO_4 при $D_a = 2{,}4\,a/дм^2$. Скорость К заметно возрастает в случае соприкосновения холодильника с анодами. Холодильники, расположенные против катодов, разрушаются быстрее, чем расположенные против анодов. Для уменьшения К Al-змеевиков рекомендуется, чтобы т-ра электролита была $\leqslant$ 32—35°, содержание H_2SO_4 до 140 *г/л*, хорошая очистка р-ров от примесей, особенно от Cl′ и F, и применение анодного оксидирования. Я. Л.

27773. Коррозионная усталость. Смит (Corrosion fatigue. Smith E. A.), Aeronautics, 1955, **32,** № 4, 40—42 (англ.)

Обзор по коррозионной усталости (КУ) Al и дуралюмина. Показано влияние окисной пленки на КУ металла на воздухе и под вакуумом. Длительные испытания скорости окисления Al выяснили скачкообразное повышение скорости окисления как результат периодич. растрескивания пленки. Исследование влияния различных методов обработки (анодирование, покрытие алкидными смолами и т. д.) и различных коррозионных сред на предел выносливости Al и дуралюмина показало заметное снижение КУ в результате применения защитных покрытий. В. Л.

27774. Литейные цинковые сплавы, содержащие хром. Обиката (クロムを含むダイカスト用亜鉛合金. 大日方一司), 金屬, Киндзоку, Metals, 1954, **24,** № 6, 505—507 (япон.)

Изучалось влияние Cr на склонность к межкристаллитной коррозии Zn-сплава «замак», содержащего ~4% Al, Cu и Mg. Для отливки сплавов применялся Zn чистоты (в %): 99,99; 99,9 и 99,95. Для получения сравнительных данных были отлиты два сплава, содержащие, помимо Zn, 4 Al и 4 Al-3 Cu. Для предотвращения склонности к межкристаллитной коррозии, вызываемой Pb, в сплавы вводился Mg в кол-ве, равном 10-кратному содержанию Pb. Cr, содержание которого было равно 0,1%, вводился в сплавы Zn-4Al и Zn-4Al-3Cu в виде лигатуры, содержащей соответственно (в %): Al-Cr 1,69 и Cr 41,3-Cu 1,37. После коррозионных испытаний, проводившихся в водяном паре в течение 10 дней при т-ре 95±3°, предел текучести сплава Zn-4Al, содержащего Zn чистоты 99,95, понизился (в %): на 29, а при наличии Cr — на 13. В случае сплавов Zn-4Al-3 Cu, содержащих и несодержащих Cr, предел текучести уменьшался соответственно 33—100 и 19—23,5. Е. З.

27775. О применении коррозионностойких сталей в производстве вискозного шелка. Бабаков А. А., Талаева Г. В., Текстильная пром-сть, 1954, № 2, 51—53

Проведенные испытания в лабор. и производственных условиях заменителей Pb новыми марками сталей (ЭИ-530, ЭИ-533, ЭИ-629) хим. стойких в агрессивных р-рах осадительной и пластификационной ванн, содержащих H_2SO_4, CS_2 и H_2, показали, что сталь Ю типа ЭИ-629 является стойкой (I класс) как в осадительной, так и в пластификационной ванне и может быть рекомендована для пром-сти вискозного шелка. Стали марок ЭИ-530 и ЭИ-533 оказались стойкими в р-рах осадительной ванны (I класс) и нестойкими в р-ре пластификационной ванны (V класс). Я. Л.

27776. Вода высокой степени чистоты и коррозия. Эдуардс (High purity water and corrosion. Edwards J. Anthony), Water and Water Engng, 1955, **59,** № 714, 338—340 (англ.)

Вода, применяемая для ядерных энергоустановок, должна обладать высокой степенью чистоты, а конструкционные материалы, соприкасающиеся с ней,— высокой коррозионной стойкостью, так как содержащиеся в воде в-ва становятся в реакторе радиоактивными и могут переноситься в энергетич. теплообменник или в питательную воду паровых котлов. Коррозионные свойства чистой воды имеют большое значение и для тепловых электростанций и ряда других отраслей пром-сти. Обычная дистилл. вода содержит до 20 *мг/л* растворенных в-в. Перегонкой можно получить дистиллат с солесодержанием 1—2 *мг/л*. Хим. обессоливание воды с применением низкоосновных анионитов дает фильтрат, содержащий, кроме SiO_2,

~5 *мг/л* солей. Применение высокоосновных анионитов снижает остаточное солесодержание воды < 2 *мг/л*, включая 0,1 *мг/л* кремневой к-ты (CO_2 = 0). Многоступенчатое обессоливание позволяет получить воду с солесодержанием до 0,2 *мг/л*. При обессоливании воды с помощью смешанного слоя катионита и высокоосновного анионита можно получить фильтрат с солесодержанием < 0,05 *мг/л* при содержании SiO_2 < < 0,01 *мг/л*. Чистая вода энергично растворяет металлы, газы и другие в-ва, в связи с чем для предотвращения ее загрязнения необходимы особые меры предосторожности, к которым относятся гуммирование трубопроводов для подачи обессоленной воды, гуммирование насосов и арматуры, покрытие баков полихлорвинилом (распыливание и наклеивание пластиката), изготовление оборудования и трубопроводов из высоколегированных Cr - Ni - сталей, монель металла и инконеля. В ряде случаев для дистиллата успешно применяются алюминиевые аппараты и трубы, а также металлизация алюминием. В зависимости от т-ры и степени дегазации обессоленной воды последняя вызывает более или менее сильную коррозию стальных баков и трубопроводов. А. М.

27777. Щелочная хрупкость металла в паровых котлах. Баксаи (Gözkazánok lúgos elridegedése. Baksay Iván), Magyar energiagazd., 1955, **8**, № 2, 59—66 (венг.)

Рассмотрены вопросы межкристаллитн. коррозии (МК) металла паровых котлов. Условия воздействия на сталь горячих конц. р-ров щелочи; водородная, преципитационная и механич. теории МК. Описаны лабор. и производственные методы исследования металла на МК (изгибание образцов, металлографич. исследование, измерение электросопротивления, применение ультразвука и др.) Описаны конструкция и техника применения известного индикатора для выявления агрессивных свойств котловой воды в отношении МК. Рассмотрены методы предотвращения МК с помощью Na_2SO_4, $NaNO_3$, органич. замедлителей коррозии и режима чистофосфатной щелочности котловой воды. А. М.

27778. Коррозия паровых котлов. Сэбэу (Fenomene de coroziune la cazanele de abur şi explicaţia lor. Săbău I.), Energ. şi hidrotehn., 1955, **3**, № 9, 395—402 (рум.; рез. русс.)

Основные причины хим. и электрохим. коррозии паровых котлов. Описаны виды коррозионных разрушений и методы их предотвращения. Я. М.

27779. Исследование коррозии теплосилового оборудования ГРЭС. Каган Д. Я., Первые итоги н.-и. работ по освоению электростанции сверхвысоких параметров, М.— Л., Госэнергоиздат, 1955, 30—33

Исследование выноса продуктов коррозии питательного тракта на ГРЭС сверхвысоких параметров показало, что содержание CO_2 после декарбонизатора составляло 5,5 *мг/л*, а после испарителей 9—16 *мг/л*. Питательная вода содержала > 1 *мг/л* Fe и 0,2 *мг/л* Cu. Основное кол-во продуктов коррозии задерживалось в котле. Снижение щелочности очищ. воды с 0,7 до 0,4 *мг-экв/л* понизило содержание CO_2 во вторичном паре испарителей в 2—3 раза. Очищ. вода после декарбонизатора содержала 2,4 *мг/л* CO_2, а после деаэратора имела щел. р-цию. Конц-ия CO_2 в питательной воде не превышала 1 *мг/л*; содержание в ней Fe снизилось до ~0,14 *мг/л*. Основным источником загрязнения питательной воды Fe являлась коррозия конденсатных баков, в которых содержание Fe возрастало с 0,12 до 2,5 *мг/л*. Cu откладывается в котле, так как содержание ее в паре в 2 раза ниже, чем в питательной воде. Для снижения коррозии трубопровода очищ. воды введено фосфатирование ее после декарбонизатора. pH очищ. воды до деаэратора равно 8,5, после деаэратора 9,0; дистиллата испарителей второго корпуса 5,7—6,1, а первого корпуса — 6,2—6,5 и питательной воды 7,0—8,0. Для уменьшения кол-ва агрессивного дистиллата рекомендовано сократить внутристанционные потери пара и конденсата, а остальной пар испарителей конденсировать в спец. охладителях с отводом неконденсирующихся газов. Введен режим чистофосфатной щелочности котловой воды. А. М.

27780. Наружная коррозия экранных труб паровых котлов высокого давления. Волков В. М., Калужская Т. М., Клячко Б. И., Электр. станции, 1955, № 10, 7—9

Указывается, что на двух котлах типа ТП-230 (p = = 110 *ати*, t_{ne} = 510°) из трех, установленных на ТЭЦ, начиная с 1953 г. наблюдались разрывы экранных труб, вызванные коррозией наружной их поверхности в то время, когда установленные на той же ТЭЦ котлы типа КО III (p=32—34 *ати*, t_{ne} = 425°) за все время работы (с 1939 г.) не имели подобных аварий. Оба котла, подвергшиеся коррозии, работали с ненормальным режимом горения, с коэфф. избытка воздуха за перегревателем 1,1; третий котел, не имевший повреждений, работал с коэфф. избытка воздуха 1,2. Повреждения труб происходили на уровне 2,0—5,5 *м* выше осей горелок, на лобовой образующей; толщина стенки трубы на поврежденных участках составляла 1 *мм* (при исходной толщине — 6 *мм*). Наружная поверхность труб на этих участках была покрыта слоем черно-бурых отложений толщиной до 5 *мм*. Скорость коррозии достигала 0,7—1,0 *мм/год* и более; повреждения расположены на участках топки, работающих при недостатке воздуха. Продукты коррозии на пораженных участках содержат много FeS. Авторы считают причиной коррозии действие на металл несгоревшей S топлива в условиях резко пониженного содержания, и иногда — полного отсутствия свободного кислорода. Отсутствие коррозии на 3 котле они объясняют наличием повышенного избытка воздуха, а на котлах КО III более низкой (на 85°) т-рой стенки труб. Для устранения коррозии проводится перераспределение пыли и воздуха по отдельным горелкам, чтобы наряду с повышением общего избытка воздуха обеспечить достаточным кол-вом кислорода переднюю часть топочной камеры. Предотвращается возможность удара струи аэросмеси о трубы фронтового экрана. Улучшаются система подачи пыли к горелкам и условия горения пыли в топочной камере утеплением холодных воронок. А. М.

27781. Коррозия труб испарителей. Кац (Die Korrosion von Verdampferrohren. Katz W.), Z. Zuckerind., 1955, **5**, № 8, 367—373 (нем.; рез. англ., франц.)

Рассматриваются вопросы коррозии (К) нагревательных труб выпарных аппаратов сахарных з-дов. Указывается, что К подвергаются преимущественно трубы аппаратов второй ступени, в связи с повышением конц-ии кислорода в сиропе, в особых условиях выпарки его под давлением. К труб со стороны сокового пара препятствует наличие в последнем аммиака — продукта разложения азотсодержащих примесей в сахарном сиропе. В первой ступени выпарки наряду с равномерной К Fe кислород расходуется на окисление глиоксикислоты с образованием $C_2O_4H_2$. Во второй ступени выпарки этот процесс не имеет места, что способствует усилению К металла. Сироп, содержащий продукты К Cu, выделяет последнюю на поверхности стальных труб, которая и вызывает местную К, роль катодов играют отложения Cu. Повышение т-ры, связанное с выпаркой сиропа под давлением, усиливает К труб, по сравнению с вакуумными выпарными аппаратами. Латунные трубы в аппаратах для выпарки сахара применяются редко в связи с опасностью аммиачной К. Описана К трубы из двухфазной латуни,

содержащей 62,6% Cu и 0,1% Fe, в связи с анодностью β-фазы по отношению к α-фазе. Для предотвращения K рекомендуется удалять кислород из сиропа по подачи его на выпарную установку, а также осуществлять продувку (вентиляцию) парового пространства аппаратов для удаления из них воздуха. А. М.

27782. Коррозия конденсаторов и подогревателей. Кац (Kondensator -und Vorwärmer-Korrosion. Katz W.), Brennstoff-Wärme-Kraft, 1955, **7**, № 10, 439—445 (нем.)

Рассматривается влияние различных факторов на коррозию Cu и Cu-сплавов, в том числе влияние добавок Al к латуням, добавок As, Sb, P, допустимые скорости течения в конденсаторах, охлаждаемых морской водой, изготовленных из сплавов Cu-Ni 70/30, при применении добавок Fe (0,4—0,8%). Приведены кривые скорости коррозии чистой Cu в зависимости от растворимости продуктов коррозии, механизм деполяризации Cu растворенными O_2 и Cu^{2+} и влияние перемешивания и отложений продуктов коррозии на потенциал деполяризации. Разобраны процессы коррозии под напряжением, по границам зерен, обесцинкования и образования язв. Даны примеры коррозии оборудования из латуни Л 63. Указывается, что частицы топлива, шлаков и масел необходимо удалять с поверхности металла. О. Б.

27783. Коррозия труб, питающих теплоэлектростанции. Маррас (Infragilimento per corrosione delle tubazioni di alimento di una centrale termoelettrica. Marras Paolo), Termotecnica, 1955, **9**, № 10, 499—503 (итал.)

Изучение причин коррозии труб теплоэлектростанций показало, что коррозия вызывается напряжением металла и хим. факторами — действием воды на Fe с образованием Fe_3O_4 и выделением H_2. Ю. М.

27784. Некоторые способы борьбы с коррозией в системах горячего водоснабжения. Артынова Е. Г., Водоснабжение и сан. техника, 1955, № 6, 20—24

Описаны затруднения в эксплуатации систем горячего водоснабжения, связанные с коррозией водоподогревателей и трубопроводов, а также с содержанием окислов Fe в воде. Изложен механизм коррозии на основе электрохим. теории; в качестве главного фактора коррозии рассматривается кислород. Рассмотрены возможные способы защиты от коррозии: термич. деаэрация, хим. обескислороживание воды сульфитом и гидразином, оцинкование поверхности металла, электрохим. защита (катодная поляризация и Al-, Zn- и Mg-аноды), пропускание воды через сталестружечные фильтры, дозировка тринатрийфосфата и гексаметафосфата Na. А. М.

27785. О влиянии аммиачных соединений на режим эксплуатации и коррозию теплосилового оборудования. Шевцов Д. С., Теплоэнергетика, 1955, № 9, 48—51

Изложены эксперим. и эксплуатационные данные о составе пара и конденсата (К) котельных и выпарных установок сахарных з-дов. При использовании К сокового пара, содержащего аммиак, для питания паровых котлов содержание Fe в К пара снижается до 0,02—0,06 *мг/кг*. Бронзовая арматура деаэраторов при этом сильно корродирует, если в воде одновременно с аммиаком содержится кислород; усиливается незначительно коррозия бронзовых турбинок питательных насосов. Автор считает необязательной деаэрацию питательной воды, содержащей ∼100 *мг/кг* аммиака. Описаны положительные результаты подпитки котлов вышеуказанным К сокового пара. А. М.

27786. Коррозия и методы защиты труб буровых колодцев. Папп (Fúrt kutak korróziója és a védekezés módja. Papp Szilárd), Hidrol. Kézl., 1954, **34**, № 9—10, 445—453 (венг.)

Указывается, что вследствие коррозии стальных труб буровых колодцев наблюдается значительное содержание Fe в воде, затрудняющее ее применение в пром-сти. Особенно агрессивны мягкие мало минерализованные воды, содержащие свободную CO_2. Изложены общие положения теории электрохим. коррозии металлов, роль pH (CO_2), кислорода и других факторов, а также явления поляризации и образования защитной окисно-меловой пленки. Перечислены методы защиты труб от коррозии и устранения загрязнения воды Fe (присадка фосфатов и силикатов, применение Al-вкладышей, оцинкованных и луженых труб, неметаллич. покрытий, деревянных, асбоцементных и эмалированных труб). А. М.

27787. Анализ осадков, образующихся в газовых трубопроводах. Павликовский, Навара, Пётрович (Analiza osadów powstających w rurociągach gazowych. Pawlikowski Tadeusz, Nawara Leopold, Piotrowicz Maria), Gaz, woda, techn. sanit., 1955, **29**, № 1, 2—9 (польск.)

Подробно рассмотрены причины образования осадков в газопроводах и их корродирующее влияние. Приведены результаты колич. и качеств. анализа 16 образцов осадков, полученных из разных мест. Наиболее часто встречается осадок, представляющий собой продукты коррозии Fe. С целью уменьшения коррозии рекомендуется тщательно очищать газ от H_2S, NH_3, смолы и нафталина. Желательно также удаление водяных паров, окислов азота и органич. соединений S. Большое значение имеет также надлежащее охлаждение газа. В. Л.

27788. Применение нержавеющих сталей в химической промышленности. Янсана (Los aceros inoxidables en les industrias quimicas. Jansana Luis), Afinidad, 1953, **30**, № 125—126, 98—103 (исп.)

27789. Очистка металлов. Удаление окалины с поковок. Льюис (Metal cleaning with special reference to the removal of scale from forgings. Lewis K. G.), Metal Treatm. and Brop Forging, 1954, **21**, № 106, 335—342, 347 (англ.)

Обзор по вопросу травления поковок. Рассматривается хим. и электрохим. травление и удаление окислов Fe, Cr и Cu при помощи гидрида Na. Дано описание оборудования применяемого для этого процесса и рассмотрены процессы травления Cu, Ni, Al и Mg-сплавов. Библ. 29 назв. Е. З.

27790. Металлические покрытия. Прайс (Metal coatings. Price Donald), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 8, 1511—1513 (англ.)

Обзор патентной и технич. литературы по применению Mo-покрытий для защитных и декоративных целей. Указывается, что Mo применяется в качестве основного компонента покрытия или в качестве катализатора при фосфатировании. М. К.

27791. Новое в области защиты от коррозии металлизацией в Австрии. Рейнингер, Ренгсхаузен (Neuere Rostschutz-Spritzmetallisierungen in Österreich. Reininger H., Rengshausen R.), Metall, 1955, **9**, № 11/12, 487—488 (нем.)

Общий обзор по вопросам металлизации. Отмечается применение в США, Швеции, Германии и Англии двуслойных металлизационных Zn-Al-покрытий, на которые наносят полистироловый лак. Строительные детали после обдувки песком металлизируют слоем Zn толщиной ∼0,1 *мм*, а затем слоем Al. Общая толщина покрытия равна ∼0,2 *мм*. При такой толщине покрытия обеспечивается защита стали от ржавления в течение 10 лет. Е. З.

27792. Влияние полирующих материалов на коррозионную стойкость металлических поверхностей. Вейнер, Клейн (Einfluß von Poliermitteln auf die Korrosionsempfindlichkeit metallischer Oberflächen. Weiner R., Klein G.), Metalloberfläche, 1955, 9, № 9, B132—B134 (нем.)

Исследовалась в зависимости от природы абразива (чистая окись Fe, чистая окись Cr, кремнистый мел, чистая окись Al № P 22 и американский трепел) коррозионная стойкость толстого беспористого слоя электролитич. Ag, осажденного на Cu; чистого Al; Cr, осажденного на Cu; стали; латуни; Ni, осажденного на Cu; чистого Zn и прокатанного Zn-сплава, содержащего небольшие кол-ва Al и Cu. Полировальная паста состояла из 90 ч. жира и 210 ч. порошка абразива. В состав связующего в-ва входили парафин, стеарин и жирная к-та. Коррозионные испытания проводились в чистой сельской атмосфере, слабо агрессивной атмосфере лаборатории и промышленной атмосфере, содержащей свободный Cl и хлориды. Результаты сравнительных испытаний в промышленной атмосфере, длившиеся 55 дней, показали, что различие в коррозионном поведении образцов наблюдается лишь в первый период испытаний. При полировании окисью Fe относительно снижается коррозионная стойкость Ag, Al, стали, Ni, Zn-сплава и Zn. Обработка окисью Al приводила к повышению коррозионной стойкости Al и стали по сравнению с действием других абразивных в-в. Применение окиси Cr отрицательно сказывалось на сопротивлении коррозии Ag, Al, стали, Ni, Zn-сплава и Zn. Полирование трепелом стали, Ni, Zn-сплава и Zn не влияло на их коррозионную стойкость. Кремнистый мел в наибольшей степени ускорял коррозию Cu. Е. З.

27793. Антикоррозионные свойства электролитических покрытий из сплавов олова (Propriétés de résistance à la corrosion des revêtements électrolytiques d'alliages d'étain. Usine nouvelle, 1945, 11, № 38, 67 (франц.)

Испытания стали, покрытой гальванич. путем сплавом Sn-Zn (75 : 25) в солевом тумане в продолжение 400 час., показали полное отсутствие ржавчины в порах покрытия; хорошую защиту обеспечивает слой толщиной 7,5 μ. Покрытия из Sn-Zn во влажной атмосфере дают лучшую защиту, чем Zn- и Cd-покрытия, они хорошо сопротивляются механич. деформациям и свариваются. Покрытие из Sn-Ni с 65% Ni не защищает сталь, его защитная способность возрастает при применении подслоя Cu (5—10μ). Сплавы Sn-Cd обладают высокой коррозионной стойкостью в морской атмосфере. Покрытие из Sn-Pb, 10% Sn, осажденное из фтороборатной ванны, хорошо защищает подшипники из Sn-бронзы. Покрытия из Sn-Cu могут служить для замены Ni при хромировании. Получено также покрытие из Sn-Cu-Zn. Многие покрытия из сплавов Sn обладают хорошими декоративными свойствами. О. Б.

27794. Структура и термическая обработка цинковых покрытий. Кац (Aufbau und thermische Behandlung von Zinkschichten. Katz W.), Metall, 1955, 9, № 15/16, 652—655 (нем.)

Скорость коррозии Zn составляет 1,0—19,0 μ / *год* в зависимости от характера атмосферы. Горячее Zn-покрытие состоит из слоев Г, δ_1, ζ-и η-фаз, содержащих Fe соответственно (в %): 21—27, 7—11, 6—6,2 и 0,25. Потенциал структурных составляющих по мере увеличения содержания Fe сдвигается в положительную сторону. Коррозия Zn-покрытий распространяется вдоль границ кристаллитов ζ-фазы. При цинковании труб и проволоки кристаллиты ζ-фазы могут прорасти до слоя Zn, в результате чего коррозионная стойкость покрытия снизится. δ_1-фаза обладает более высокой коррозионной стойкостью, чем чистый Zn и ζ-фаза, но меньшей, чем Г-фаза. В ванне, содержащей, помимо Zn, Al, взаимодействие Zn с Fe протекает с меньшей скоростью, в результате чего образуется слой гартцинка меньшей толщины. При последующем нагревании Zn-покрытия происходит рост только преимущественно δ-фазы. При т-ре нагрева $\approx 700°$ Zn диффундирует в Fe. В случае более низких т-р может иметь место обратное явление. Е. З.

27795. Холодное цинкование как способ защиты. Фриц (Kaltzink, ein neuer, bemerkenswerter Oberflächenschutz. Fritz I. C.), Werkstoffe und Korrosion, 1955, 6, № 11, 521—523 (нем.; рез. англ., франц.)

Сопоставляются различные способы нанесения Zn-покрытий (горячие покрытия, гальванич. шерардизация, металлизация) и холодного цинкования, заключающегося в покрытии деталей разжиженной Zn-пастой, наносимой при помощи резиновых роликов, напылением или погружением. На окраску 3—5 $м^2$ поверхности при толщине покрытия 30—40μ расходуется 1 *кг* пасты. Стоимость холодного цинкования по сравнению с металлизацией $<$2,5 раза. Защитные свойства покрытий, полученных холодным цинкованием, выше, чем Zn-покрытий, нанесенных другими способами. Е. З.

27796. Образование пузырей на поверхности оцинкованной жести. Вистер, Хорстман (Pickelbildung an der Oberfläche verzinkter Bleche. Wiester Hans-Joachim, Horstmann Dietrich), Stahl und Eisen, 1953, 73, № 14, 902—906 (нем.)

С целью установления причины появления пузырей (П) на поверхности листов при горячем цинковании металла покрытие на дефектных участках стравливалось 2%-ным р-ром HCl (к-та), содержащим трехокись сурьмы. При исследовании структуры микрошлифов установлено, что образование отдельных скоплений П обусловливается находящимися в расплавленном Zn частицами «гартцинка». Дефекты на поверхности жести приводят к возникновению П, вытянутых вдоль направления ее проката. По этой же причине образуются волнообразные П. Е. З.

27797. Химическое хромирование. Уэст (Electroless chromium. West Harry J.), Metal Finishing, 1955, 53, № 7, 62—63 (англ.)

Медь или латунь хромируются в ванне состава (в *г*): лимоннокислый натрий 32, гипофосфит натрия 32, CrF_3 64, $CrCl_3$ 4, H_2O 3,8. Для стали к р-ру добавляется 40 *мл* CH_3COOH и 40 *мл* 20%-ного NaOH. Т-ра ванн 71—88°. Скорость осаждения Cr 0,0025 *мм/час*, но автор полагает, что дальнейшими исследованиями можно достигнуть бóльших скоростей. П. П.

27798. Химическая полировка латуни и нейзильбера. Шмид, Шпен (Über das chemische Glänzen von Messing und Neusilber. 1. Die Zusammensetzung des Glänzungsbades. Schmid Gerhard, Spähn Heinz), Z. Metallkunde, 1954, 45, № 6, 392—397 (нем.)

Приведены результаты опытов по выявлению оптимальных составов р-ров, состоящих из HNO_3 + H_3PO_4 + $(CH_3CO)_2O$, HNO_3 + H_2SO_4 + CH_3COOH, HNO_3 + H_3PO_4 + H_2O, для хим. полировки латуни (63% Cu, 37% Zn) и нейзильбера (60% Cu, 18% Ni и 22% Zn). Путем наблюдения за состоянием поверхности после 5-минутной выдержки в р-рах с различной концентрацией компонентов построены тройные диаграммы, на которых выявлены области полировки при т-рах 20, 40, 60°. В 1-м р-ре наилучшие результаты получены при небольших конц-иях HNO_3 (от 5 до 20%). Повышенное содержание $(CH_3CO)_2O$ вызывает матовость поверхности, недостаток H_3PO_4 — появление рисок. Для латуни предпочтительно работать при по-

вышенных т-рах, для нейзильбера — при более низких. 2-й р-р исследовался с целью выявления возможности замены H_3PO_4 серной к-той, что не привело к положительным результатам. Опыты по определению влияния H_2O на степень полировки, проведенные с 3-м р-ром, показали, что зеркальный блеск получается только при наличии 20—40об.% H_2O. При содержании $H_2O < 20\%$ и невысокой конц-ии NHO_3 полируемая поверхность имеет светлый оттенок без блеска.; при высокой конц-ии NHO_3 поверхность металла неоднородна. Высокие конц-ии HNO_3 вызывают слабое травление поверхности. Оптимальные результаты для полировки Al дает р-р, содержащий (в об. %): HNO_3 25, H_3PO_4 65 и CH_3COOH 10 при 110° и выдержке в течение 40—60 сек. Я. М.

27799. Фосфатирование. Курно, Бари (Le traitement chimique de phosphatation. Cournot Jean, Bary Jean), Bull. techn. Bur. «Veritas», 1954, **36**, № 5, 128—131 (франц.)

Описаны методы фосфатирования и строение фосфатного слоя. А. С.

27800. Использование вяжущих на основе серы. Гаррити (Detroit experience with sulfur compound jointing material. Garrity Leo V.), J. Amer. Water Works Assoc., 1955, **47**, № 5, 453—464 (англ.)

Приведены результаты поведения соединений (стыков) водопроводных чугунных труб в г. Детройте за длительный срок эксплуатации. Период максим. коррозии — декабрь — март. Наиболее характерное повреждение — трещины по окружности, перпендикулярные к продольной оси. Сравнительные испытания на прочность стыков заполненных Pb и вяжущим на основе S, за 24 года показали заметное преимущество этого способа и большую стабильность результатов независимо от срока эксплуатации образца. Н. О.

27801. Борьба с коррозией бетона на целлюлозных заводах. Флирский (Walka z kovozją betonu w celulozowniach. Flirski Władysław), Pvzegl. papiern. , 1955, **11**, № 3, 85—91 (польск.)

Причиной коррозии (К) бетона в сульфатном произ-ве целлюлозы является образование $CaSO_4$; в отбелочных цехах — действие хлора, хлорной воды и хлорной извести. Наиболее агрессивное действие на портландцемент оказывает 10%-ная NaOH при 70°. Для борьбы с К рекомендуются: применение малопористого бетона, цемента с низким содержанием Ca и гидравлич. добавками, карбонизация бетона, футеровка керамич. плитками с заделкой швов спец. замазками, напр. PbO на глицерине (5 *кг* PbO и 0,5 *л* глицерина), расплавленным битумом и др. Смачивание стен 3%-ным р-ром H_2SiF_6 повышает прочность бетона в 2 раза. Бетонные покрытия должны иметь толщину $\geqslant 4$ *см*. С. Я.

27802. Детали из пластмасс для ректификационных колонн. Нысенко Н. Т., Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1955, № 4, 23—24

Предлагается замена Cu-деталей колонн для ректификации CH_3COOH деталями из фаолита, древесных пластмасс и асбовинила. Указывается, что детали из фаолита и древесных пластмасс служат в уксуснокислотных колоннах столько же, сколько и Cu, что экономически выгодно. И. Б.

27803. Достижения в области покрытия лаком легких металлов. Лаутербах (Fortschritte auf dem Gebiet der Leichtmetall-Lackierung. Lauterbach Heinz), Ind.-Anz., 1954, **76**, № 48, 21—22 (нем.)

С целью улучшения сцепления лаков (Л) с легкими металлами в последнее время разработаны Л на основе полимеров стирола, винила и метакрила. Применение пигментов, тщательно измельченных особенно микроталька, и травящих грунтов также способствовало повышению сцепления. Для обезжиривания легких металлов используют эмульсию, содержащую ~60% углеводородов, эмульгатор и воду. Обезжиривающий водн. р-р содержит 2% концентрата указанного состава. Обезжиривание проводят путем набрызгивания р-ра, нагретого до т-ры 60—80° в течение 5—8 мин. под давл. 1,5 *ати*, или же путем погружения в р-р при т-ре 90—95°. Рассматриваются свойства травящих грунтов, применяемых для обработки Al-сплавов. Отмечается возможность обработки травящим грунтом Mg-сплавов. Описывается метод испытаний лаковых покрытий, приведенный в немецких индустриальных нормах. Е. З.

27804. Основные мероприятия, необходимые для борьбы с атмосферной коррозией. Радек (Basic essentials for the reduction of atmospheric corrosion. Radecke Frank), Corrosion, 1955, **11**, № 10, 39—43 (англ.)

Описана технология нанесения защитных лакокрасочных покрытий с целью борьбы с атмосферной коррозией оборудования. При подготовке поверхности под покрытие рекомендуется опескоструивание. Грунтовый слой краски должен наноситься непосредственно после окончания подготовки поверхности. Покрытие наносится в 4 слоя, из которых 2 грунтовых. Основное внимание должно быть обращено на толщину каждого слоя. За последние 6 лет толщина покрытия с 0,05 *мм*·увеличена до 0,15 *мм*. Грунтовый слой должен содержать достаточное кол-во пигмента — замедлителя коррозии. Срок службы покрытия за 6 лет увеличился с 2,5 до 7 лет, а стоимость покрытия при пересчете на один год службы снизилась более чем в 6 раз. И. Л.

27805. Подготовка металлов под окраску. Шоу (Preparation of metals for painting. Shaw R. E.), Corros. Technol., 1955, **2**, № 5, 136—142 (англ.)

Рассматриваются механизм электрохим. коррозии окрашенных металлов, обезжиривание в органич. р-рителях, щел. р-рах и эмульсионных обезжиривающих р-рах. Для очистки кузовов автомобилей применяют р-ры, содержащие H_3PO_4, органич. р-ритель, замедлитель коррозии и смачивающие добавки. С горячекатанной стали окалину удаляют травлением в нагретом 10%-ном р-ре H_2SO_4 с последующей обработкой в нагретом 2%-ном р-ре H_3PO_4. Испытания в промышленной атмосфере показали, что окрашенная сталь, покрытая окалиной, обладает меньшей коррозионной стойкостью, чем в случае отсутствия окалины. Рассматривается обработка Al в хроматно-фторидной ванне, фосфатирование Zn, обработка Cd травящим грунтом и оксидирование Mg. Обсуждаются основные экономич. показатели процесса подготовки металлов под окраску. Е. З.

27806. Краски для специальных заводских условий. Йоу (Factory paints for special conditions. Yeo W. L.), Corros. Technol., 1955, **2**, № 6, 147—149 (англ.)

Общие требования, предъявляемые к краскам (К), применяемым для защиты изделий, эксплуатируемых в заводских условиях. Рассматривается механизм защитного действия К, влияние чистоты поверхности металлов на адгезию К, защитное действие металлич. пигментов и пр. Разбираются защитные свойства лаков на основе фенольных, виниловых и силиконовых смол. Приводятся сведения о К на основе хлоркаучука и быстросохнущих эмалей на основе эпоксидных смол. Е. З.

27807. Состав грунтовок для стальных конструкций. Хадсон, Станнер (The formulation of priming paints for structural steel. Hudson J. C., Stanners J. F.), J. Appl. Chem., 1955, **5**, № 4, 173—188 (англ.)

Исследование в атмосферно-коррозионных условиях грунтовок различного состава, предназначенных для покрытия стальных конструкций, при толщине покры-

тия в 50—100 μ показало, что покрытия, в которых пленкообразующим в-вом служило льняное масло, дают лучшие результаты, чем покрытия, полученные с применением алкидов, кумароновых и фенольных смол; наилучшим пигментом оказалась смесь (в %): Pb_3O_4 40, свинцовых белил 40 и асбестита 20, при пленкообразующем из льняного масла. Рекомендуется также покрытие состава: 3 ч. Al-пудры и 1 ч. основного сернокислого Pb или 3 ч. Al-пудры и 1 ч. ZnO при алкидном пленкообразующем. Аналогичное качество покрытий достигается применением пигментов со связующим из натурального битума (гильсонита) в смеси с высыхающими маслами. В качестве пигментов, пригодных в качестве грунтовок и окончательных покрытий, рекомендуются смеси состава: 2 ч. хромовокислого Ва, 4 ч. витерита (природного углекислого Ва) и 3 ч. талька (грунтовка) и наружное покрытие с пигментом из Al-пудры. Э. С.

27808. **Улучшение качества покрытий, полученных электростатической обработки поверхности. Обжут** (Electrostatic detearing improves dip-coating quality. Obrzut J.J.), Iron Age, 1954, **173**, № 5, 153—155 (англ.)

Описан способ получения гладких, равномерных покрытий путем электростатич. обработки окрашенных изделий. Время обработки до 1,5 мин. Конвейерная установка, работающая по этому методу, уменьшает брак с 7 до 1% и менее, затраты труда вдвое, расход краски в 2,5 раза. Увеличивается производительность труда. Возможно применение вязких красок, дающих прочные пленки. Высокое качество получающихся покрытий делает этот метод особо ценным для обработки деталей, предназначенных для работы в полевых условиях (военного снаряжения, средств связи). Этот метод эффективнее, чем окраска вручную распылением, особенно для крупных изделий. К. К.

27809. **Коррозионностойкие краски, катодная защита, металлизация. Хёрнер** (Rostschutzanstriche, Kathodenschutz, Metallisierung. Hörner A.), Dtsch. Farben Z., 1955, **9**, № 9, 349—353 (нем.)

Рассматриваются различные способы защиты Fe от ржавления. Наиболее обычный способ — нанесение окраски в несколько слоев: сначала производится грунтовка Pb_3O_4 или цианамидом свинца, для второго слоя берут краску на основе льняного древесного масла и окислов Zn или на основе жирных алкидных смол. Все покрытия этого типа служат для изоляции Fe от действия влаги и кислорода. Срок службы непродолжителен. Другой вид защиты — электрохим., путем приложения тока извне или применения протекторов-анодов (Zn, Mg). Приводятся примеры успешного использования катодной защиты в наземных, подземных и подводных сооружениях. Из других видов защиты рассматривается металлизация — нанесение покрытия из металла с более отрицательным потенциалом. Н. О.

27810. **Достижения в области защиты от коррозии строительных конструкций. Рик** (Neuere Entwicklungen im Bautenschutz im In- und Ausland. Rick Anton W.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1954, 80, № 26, 719—720 (нем.)

Общие сведения о защите от коррозии. Рассматриваются битумные покрытия, покрытия на основе искусств. смол и кремнийорганич. соединений, применение стеклянной ткани и Al. Отмечается использование в США травящих грунтов. Положительные результаты получены при горячем напылении на строительные детали пластмасс. В США разработан способ защиты от коррозии, заключающийся в покрытии деталей производными поливинила, имеющими нитевидное строение. Е. З.

27811. **Таннинновые смеси для водообработки.**— (Tannin blends in water treatment. Items to be seen at the engineering, marine and welding exhibition.—), Corros. Technol., 1955, **2**, № 8, 259—260 (англ.)

Описан способ предотвращения коррозии паровых котлов, циркуляционных систем водяного охлаждения и т. д. путем обработки воды смесью 5 различных таннинновых в-в, устойчивых при повышенных т-рах. Защитное действие таннинов основано на поглощении растворенного кислорода; превращении окислов, имеющихся на поверхности металла, в коррозионноустойчивые таннатно-оксидные комплексы; предотвращение образования отложений, вызывающих аэрационную коррозию. Лабор. испытания этой смеси дали успешные результаты при давлении до 70 *атм* на действующих котлах таннины применяются при давлении до 52 *атм*. Предварительно металлич. поверхность подвергается хим. очистке с помощью к-ты, содержащей замедлители коррозии и моющие присадки (детергенты). Таннинновые смеси применяются также для очистки стали от ржавчины и подготовки поверхности металла к нанесению защитных покрытий. А. М.

27812. **Новый антикоррозионный агент — бензоат Na** (Un nouvel agent anticorrosif. Le benzoate de sodium.), Rev. prod. chim., 1953, **56**, № 23—24, 433, 435, 436 (франц.)

Бензоат Na (I), помимо использования в качестве консервирующего в-ва в пищевой пром-сти, может найти применение и как антикоррозионный агент. Слабые р-ры I предохраняют от коррозии как черные металлы, так и Zn, Sn, Cr. Механизм его действия еще недостаточно изучен, однако известно, что он является анодным замедлителем коррозии. Присутствие хлор- и сульфат-иона >0,1% и 0,25% в пересчете на NaCl и Na_2SO_4 соответственно, а также pH среды>5,5, парализуют его действие, что может быть частично возмещено увеличением конц-ии I. I может быть использован для пропитки упаковочной бумаги и как добавка в краски. При необходимости создать определенную конц-ию замедлителя коррозии в парах рекомендуется использовать для этих целей нормальный бутиловый эфир бензойной к-ты. Я. Р.

27813. **Способы защиты танкеров от внутренней коррозии. Диллон** (Countermeasures for control of internal corrosion of a tanker ship. Dillon Charles P.), Corrosion, 1955, **11**, № 9, 45—57 (англ.)

Изучены условия коррозии на танкере «Вильсон» типа T-2 в зависимости от режима работы судна и влияния различных факторов: системы балластирования, применения загрязненного или чистого балласта, аэрации и смачивания стенок после выгрузки нефтепродукта. Приводятся средние данные скорости коррозии на танкере для различных условий, составляющие для влажной морской атмосферы, бензина и морской воды соответственно 0,254 *мм*, 0,203 *мм* и 0,127 *мм* в год. Более экономичным способом защиты от коррозии оказалось применение замедлителей коррозии (ЗК). Для груза в качестве ЗК применялось соединение карбоксильной к-ты с длинной цепью, содержащее группу фосфата. При этом была получена защита на 30—50%. Для балласта наиболее эффективным ЗК была H_3PO_4. Такие ЗК, как Na_2SiO_3 и $NaNO_2$, не дали значительной защиты. Для разбрызгивания в пустом танке наиболее эффективным ЗК было признано сульфонатное масло. Этот метод дал хорошие результаты. Экономич. подсчеты показали, что наиболее выгодным является применение на танкере «Вильсон» ЗК как для груза, так и для промывочной воды для танков. В. П.

27814. **Состояние вопроса борьбы с коррозией в нефтяных скважинах.**— (Current status of corrosion miti-

gation knowledge on sweet oil wells.—), Corrosion, 1955, 11, № 10, 61—63 (англ.)

Защита от коррозии труб в нефтяных скважинах, фонтанирующих при высоком давлении, осуществляется путем применения защитных покрытий, замедлителей коррозии или изготовления труб из легированных сталей. Наиболее широкое распространение имеют трубы с защитными покрытиями на основе фенольных смол. Испытываются трубы с эпоксидными покрытиями. Описано несколько способов введения в скважины замедлителей коррозии и приведены данные лабор. исследований, целью которых являлось установление причин коррозии в нефтяных скважинах. М. К.

27815. **Защитные средства от коррозии с ограниченным сроком действия. Поль** (Korrosions-Schutzmittel mit zeitlich begrenzter Schutzwirkung. Pohl Wilfred), Erdöl und Kohle, 1955, 8, № 8, 552—556 (нем.)

Приводится разработанная классификация защитных средств с ограниченным сроком действия защиты от коррозии. Классификация предусматривает 8 различных групп защитных пленок, наносимых на разные виды металлич. изделий соответствующими способами. Рассматривается специфика, выбор, метод нанесения и экономичность отдельных видов обычных и спец. защитных средств и пленок в зависимости от вида, кол-ва, условий работы и хранения металлич. изделий. П. Ф.

27816. **Катодная защита от коррозии. Лудекер** (Controlling corrosion with cathodic protection. Ludeker H. R.), Metal Progr., 1955, 68, № 2, 86—90 (англ.)

Рассмотрены общие вопросы катодной защиты. В. П.

27817. **Катодная защита от коррозии. Риттер** (Kathodischer Korrosionsschutz. Ritter F.), Werkstoffe und Korrosion, 1955, 6, № 11, 523—527 (нем., рез. англ., франц.)

Рассматриваются вопросы катодной защиты главным образом трубопроводов. Указывается, что при сопротивлении почвы до 900 *ом см* она обладает очень высокой агрессивностью, 900—2300 *ом см* — высокой активностью, при 2300—5000 *ом см* — умеренной активностью, при 5000—10 000 *ом см* — слабой активностью и при сопротивлении $>$10 000 *ом см* почвы практически неагрессивны. Критерием защиты служит потенциал труба — почва —0,85 *в* по медносульфатному электроду сравнения. При наложенном токе применяются графитовые аноды диам. 60—150 *мм* и длиной 1,5 *м*. Гальванич. аноды применяются для защиты коротких участков трубопроводов, не имеющих вблизи источников тока. Старые или плохо изолированные трубопроводы защищаются анодами из Mg-сплава, а для новых трубопроводов или в мало агрессивных почвах может применяться Zn. Для лучшей работы гальванич. анодов их засыпают смесью из гипса и глины. Mg-аноды выпускаются весом от 2,5 до 16 *кг* различной формы. Существует также Mg-анод в виде ленты сечением 10 × 20 *мм* с внутренним стальным сердечником. Выход тока из такого анода равен 300 *а-ч/м*. Трубопроводы покрывают битумной или полиэтиленовой изоляцией. Опасность блуждающих токов также устраняется катодной защитой. В. П.

27818. **Влияние труб кондуктора на катодную защиту обсадных труб нефтяных скважин. Барретт** (Surface pipe effect — cathodic protection of oil well casing. Barrett Jack P.), Corrosion, 1955, 11, № 10, 17—18 (англ.)

Кривая потенциалов, снимаемая на скважинах, предохраняемых катодной защитой, показывает резкое уклонение значений в сторону потенциала анода у основания труб кондуктора. Это уклонение может быть или следствием электролитич. проводимости среды, или проводимости обеих колонн, контактирующихся вблизи этого места. В первом случае на внутренней колонне обсадных труб должна была бы обнаруживаться заметная коррозия. Спец. опыт с обсадной колонной, работавшей в условиях катодной защиты в продолжение 19 месяцев, показал, что на наружной поверхности внутренней колонны не были заметны коррозионные разрушения. Поэтому резкое изменение кривой потенциала катодной защиты говорит скорей о зависимости ее от проводимости обеих обсадных колонн, находящихся в контакте у низа кондуктора. В. П.

27819. **Изоляционные покрытия и катодная защита трубопроводов. Расселл** (Coatings and cathodic protection for steel pipelines. Russell G. I.), Corros. Prevent. and Control, 1955, 2, № 4, 21—26 (англ.)

Защита от коррозии подземных трубопроводов, по мнению автора, дает максим. экономич. эффект при комбинировании хорошо выполненного изоляционного покрытия с катодной защитой. В. К.

27820. **Применение катодной защиты в химической промышленности. Рауш** (Anwendung des kathodischen Schutzes in der chemischen Industrie. Rausch W.), Gas- und Wasserfach, 1955, 96, № 20, 680—681 (нем.)

См. РЖХим, 1955, 50953.

27821. **Замечания по коррозионным испытаниям металлов при температурах выше точки кипения при атмосферном давлении. Фонтана** (Responses to recent reports reveal a current interest in handling HNO_3 at temperatures above atmospheric boiling point. Fontana Mars G.), Industr. and Engng Chem., 1953, 45, № 6, 91A—92A, 94A (англ.)

Приведенные данные по коррозионной стойкости нержавеющих сталей типа Х18Н8 и типа Х25Н20 в HNO_3 конц-ии 50—70% при 110 и 170° показывают, что с повышением т-ры стойкость этих сталей резко падает. Скорость коррозии стали типа Х18Н8 в 35% HNO_3 при т-ре $>$110° увеличивается в 16—18 раз, достигая 20 *мм/год*. Показано, что стойкость литых и прокатанных металлов одинакова, стойкость Ti в HNO_3 при высоких т-рах высокая, железо-кремнистый сплав с большим содержанием Si имеет высокую коррозионную стойкость в конц. HNO_3 и заметно корродирует в разб. р-рах к-ты. И. М.

27822. **Тарелочное перо и его применение для изучения поверхностных явлений. Кёлер** (Die Tellerfeder, ein Hilfsmittel zur Klärung von Grenzflächenvorgängen. Köhler W.), Werkstoffe und Korrosion, 1955, 6, № 8/9, 389—397 (нем.; рез. англ., франц.)

Описан принцип действия тарелочного пера (ТП), предназначенного для записи весьма малых смещений Δ, под действием давления P на тарелку порядка сотен *кг*. Между P и Δ в известных границах P соблюдается пропорциональность и $P - \Delta$ диаграмма (Д) имеет вид прямой. На основании коррозионных опытов ТП в 8%-ной H_2SO_4 — чистой и с добавками разных кол-в замедлителей коррозии (ЗК) рассмотрено применение Д $P - \Delta$ для изучения действия ЗК и определения кол-ва ЗК, которое необходимо для прекращения коррозии. Дается сопоставление коэфф. защитного действия ЗК, найденных по потере веса с отношением $c = P_B / P_a$ (давления, вызывающие одинаковый сдвиг Δ: P_B — для ТП, подвергнутого коррозии в определенных условиях, P_a — для ТП, не подвергавшегося коррозии), которым характеризуется и смещение Д $P - \Delta$, при этом для анодных ЗК $c < 1$; для катодных ЗК $c > 1$. О. Ш.

27823. **Анализ возможностей потенциометрических измерений для определения коррозионной стойкости**

металлов. Шолти (A potenciálmérés — mint korróziós vizsgálati módszer—kritikája. Solti Mihály), Magyar kém. lapja, 1954, 9, № 10, 310—314 (венг.)

Общие вопросы по определению стойкости металлов путем измерения их потенциалов. На электродный потенциал металлов и сплавов оказывают влияние состав и структура металла, характер механич. и термич. обработки, напряжения, поверхностные пленки, состав и т-ра коррозионной среды. В тех случаях, когда точно известны возможные р-ции для данной системы, измерения электродных потенциалов могут быть полезны для определения термодинамич. вероятности коррозии. Потенциометрич. измерения можно применить при изучении перехода металла в активное или пассивное состояние. В тех случаях, когда в процессе коррозии может меняться не только поляризуемость анода, но и катода, выводы из измерений потенциалов следует проверить и другими методами. Потенциометрич. измерения могут быть с успехом использованы при исследованиях сплавов, интерметаллич. соединений, окисных пленок, многоэлектродных систем и лакокрасочных покрытий. Эти измерения, по мнению автора, не дают надежных данных о действии замедлителей коррозии и деполяризаторов. И. Л.

27824. **Ускоренные коррозионные испытания гальванических покрытий. Пиннер** (Progress report on accelerated corrosion tests for the performance of plated coatings. Pinner W. L.), Plating, 1955, 42, № 8, 1039—1043 (англ.)

В настоящее время работы по ускоренным коррозионным испытаниям гальванич. покрытий ведутся в следующем направлении: 1) разбрызгивание р-ров, содержащих CH_3COOH; 2) испытание в электролитич. ячейке, в которой испытуемое изделие служит анодом; 3) испытания в р-ре с грязью в спец. камере; 4) испытание в атмосфере, содержащей SO_2, CO_2 и пары H_2O. И. Л.

27825. **Применение электрических приборов для исследования явлений диффузии при коррозии, вызванной дифференциальной аэрацией. Бьянки** (Applicazione dei modelli elettrici ello studio dei fenomeni diffusivi nella corrosione per aereazione differenziale. Bianchi Giusepre), Metallurgia ital., 1953, 45, № 4, 123—127 (итал.)

27826 К. **Атмосферная коррозия металлов. Бачкаи** (Fémek atmoszférikus korróziója. Bacskai Gyula, Budapest, 1954 (1955), 85, 16 Ft) (венг.)

27827 К. **Применение замедлителей для борьбы с коррозией во время сушки и хранения металлов. Бачкаи** (Inhibitorok alkalmazása fémek szállitas és tárolás alatti korrózió elleni vedelmere. Bácskai Gyula, Budapest, 1954 (1955, 62l., 11.50 Ft.) (венг.)

27828 К. **Коррозия трубопроводов и катодная защита; полевые методы. Паркер** (Pipe line corrosion and cathode protection; a field manual. Parker Marshall E. Gulf, 1954, 104 pp.,ill., 3) (англ.)

27829 П. **Применение танталовой жести для химически стойкой аппаратуры. Винклер** (Verwendung von Tantalblech fur chemisch beständige Gegenstände. Winkler Otto) [W. C. Heraeus G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 888771, 3.09.53 [Chem Zbl., 1954, 125, № 30, 6819 (нем.)]

Патентуется коррозионностойкий материал, представляющий собой Та-жесть с незначительным содержанием газа. Жесть упрочнена до 150—350 *кг/мм²* по H_b. Она противостоит хим. воздействиям, особенно действию щелочи и химически активного водорода, и применяется преимущественно для изготовления прядильных фильер. И. М.

27830 П. **Метод травления железа с регенерацией травителя. Миллер** (Metod of pickling iron and recovering pickling agent. Miller Clark O.) [Cleveland Industrial Research, Inc.]. Пат. США 270004, 18.01.55

Патентуется процесс травления черных металлов, отличающийся регенерацией травителя (NH_4HSO_4). Металл погружают в травильную ванну с водн. р-ром NH_4HSO_4. Получающийся при травлении водн. р-р $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ (I), содержащий также NH_4HSO_4, доводят до pH$\geqslant$7 добавкой NH_4OH и окисляют воздухом или O_2 для перевода I в $Fe_2O_3 \cdot FeO$ и $(NH_4)_2SO_4$. Осадок $Fe_2O_3 \cdot FeO$ выделяют из р-ра фильтрованием или центрифугированием, а осветленный р-р упаривают до кристаллизации $(NH_4)_2SO_4$, который нагревают для перевода его в NH_4HSO_4, возвращаемый на приготовление р-ра для травления. Выделяющийся при нагреве NH_3 направляют на нейтр-цию р-ра I и NH_4HSO_4. Б. З.

27831 П. **Способ нанесения металлического покрытия проволоки и ленты. Эспе** (Verfahren zum Überziehen von draht-oder bandförmigem Metallgut mit Metall. Espe Werner) [Siemens-Schuckertwerke A.-G.]. Пат. ФРГ 895085, 29.10.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 27, 6100—6101 (нем.)]

Патентуемый способ нанесения металич. покрытия на проволоку и ленту отличается тем, что лента или проволока сначала проходят через предварительную ванну, наполненную расплавленным металлом покрытия, а затем через соединяющуюся с ней другую ванну, в которой и происходит основной процесс покрытия при воздействии звуковых или лучше ультразвуковых колебаний. Данный способ особенно подходит для покрытия Al. Н. И.

27832 П. **Способ горячего цинкования железной и стальной проволок и лент. Пюнгель** (Verfahren zum Feuerverzinken von Eisen- und Stahldrähten und Bändern. Püngel Wilhelm) [Westfälische Union A.-G. fur Eisen- und Drahtindustrie]. Пат. ФРГ 888791, 3.09.53 [Metalloberfläche, 1953, 7, № 12, B192 (нем.)]

Проволоку отжигают, и, не охлаждая, погружают в расплавленный Zn при т-ре, превышающей т-ру ванны для горячего цинкования не менее чем на 50°. Вследствие высокой т-ры проволоки образуется очень тонкий слой покрытия из сплава Fe-Zn, находящийся под слоем покрытия из чистого Zn. Оцинкованная таким способом проволока сохраняет высокие пластич. свойства. Е. З.

27833 П. **Способ и установка для получения горячего покрытия. Уитфилд, Шешунов** (Method and apparatus for the formation of hot dip coating. Whitfield M. C., Sheshunoff V.) [Whitfiel; and Sheshunoff, Inc.]. Англ. пат. 709163, 19.05.54 [J. Appl. Chem., 1954, 4, part 12, ii727 (англ.)]

Деталь покрывают расплавленным металлом, после чего ее пропускают через ванну, содержащую инертное расплавленное в-во (расплавленные соли, расплавленную S) для охлаждения покрытия и предотвращения его расслаивания под действием гравитационных сил в процессе затвердевания. Е. З.

27834 П. **Нанесение металлических покрытий на проволоку и ленту. Фогт** (Verfahren zum Aufbringen von Metallüberzugen auf langgestrecktes Arbeitsgut sowie Einrichtung zur Durchführung des Verfahrens. Vogt Alois). Швейц. пат. 288437, 31.01.54 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 14, 8163—8164 (англ.)]

Аппарат состоит из камеры, на дне которой находится расплавленный металл покрытия, а верхняя часть нагревается выше т-ры кипения металла для предотвращения его каплеобразования на поверхности непрерывно пропускаемой проволоки или ленты. Камера,

где наносится покрытие, помещена в другую камеру, находящуюся под вакуумом. Б. З.

27835 П. **Способ нанесения металлических покрытий на клапаны. Кейп** (Method of applying metal coatings to valves. Cape Arthur T.) [Coast Metals, Inc.]. Пат. США 2708641, 17.05.55

Патентуется способ нанесения защитных металлич. покрытий на трущиеся поверхности клапанов и аналогичных изделий, имеющих т. пл. 1425—1525°. Для нанесения покрытия опорный клапан поддерживается вдоль кольцевой зоны с края головки клапана, которая устанавливается под углом к горизонтальной плоскости. Покрываемая поверхность, вращающаяся с постоянной скоростью вокруг собственной оси, подвергается местному нагреву до достижения т-ры плавления, после чего на нее быстро и равномерно разливается из одной точки рассчитанное кол-во расплавленного облицовочного металла, образующего покрытие. Я. Л.

27836 П. **Метод изготовления кабелей со свинцовой оболочкой. Эккел** (Method of manufacturing lead—sheathed cables. Eckel John F.) [General Electric Co.]. Пат. США 2709144, 24.05.55

Патентуется способ улучшения физ. свойств оболочки кабеля, изготовленной из сплава Pb с Te и As (Te 0,05—0,4%, As 0,05—0,5% по весу, остальное Pb), путем немедленного охлаждения оболочки, после горячего прессования, до комнатной т-ры, затем нагрева охлажденного Pb до т-ры 190—210° на 5—60 сек. и воздушного охлаждения до 140°. Г. Р.

27837 П. **Коррозионностойкие покрытия. Хансгерг, Хансгерг** (Corrosion resisting coatings. Hansgirg Fritz J., Hansgirg Josephine Maria) [American Electro Metal Corp.]. Пат. США 2709154, 24.05.55

Патентуется способ получения изделия, имеющего жесткую форму, изготовленного из металла, выбранного из группы Mo, W и сплавов на основе Mo и W. Изделие имеет защитное покрытие, стойкое при т-ре горения газов, выделяющихся в двигателе внутреннего сгорания. Покрытие осаждают из расплавленного электролита, содержащего соединение Al при 900—1100° при высокой плотности тока. Изделие является катодом. Под действием высокой т-ры происходит взаимодействие Al с изделием, в результате чего образуется защитное покрытие, содержащее по меньшей мере одно сплошное, плотное, непроницаемое для кислорода интерметаллич. соединение, слой которого находится между основным металлом и Al. При выгрузке изделия из расплава избыток Al удаляют. Е. З.

27838 П. **Повышение блеска и коррозионной стойкости гальванического цинкового покрытия** (Verfahren zur Glanzerzeugung auf Zinkoberflächen) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. ФРГ 900288, 21.12.53 [Metalloberfläche, 1954, 8, № 3, B 47(нем.)]

Продолжительно сохраняющийся блеск и стойкость против загрязнения достигаются обработкой цинковых покрытий в кислом р-ре H_2O_2. Содержание к-ты в р-ре должно быть так мало, а время обработки так коротко (15—30 сек.), чтобы происходило только осветление поверхности без травления. Хорошее действие оказывают р-р H_2SO_4 с добавкой 2—8 вес. % H_2O_2 и pH 1—2,5; р-р 0,4—1,5%-ной CH_3COOH, содержащей ~4% H_2O_2; р-р 0,2—1%-ной HNO_3. Н. О.

27839 П. **Защита молибдена от окисления. Гаррисон, Ловетт** (Protection of molybdenum against oxidation. Garrison John W., Lovett Albert B.) [Westinghouse Electric Co.]. Пат. США 2650903, 1. 09. 53

Патентуемый способ защиты от окисления деталей, изготовленных из Mo и Mo-сплавов, заключается в том, что детали покрывают слоем электролитич. Co, осаждаемого из р-ра его соли. Затем на детали наносят обмазку, содержащую тонкоизмельченный кремнезем и стекло. После сушки покрытие оплавляют в атмосфере водорода при т-ре $>1300°$, обеспечивающей образование кремневодородистых соединений (спланов) и их взаимодействие с поверхностью деталей. Е. З.

27840 П. **Покрытие металлов на основе аминофосфатов. Расселл** (Solutions de revêtement des métaux àbase de phosphates d'amines et leur procédé d'application. Russell William S.) [Soc. Continentale Parker]. Франц. пат. 1059794, 29.03.54 [Chimie et industrie, 1954, 71, № 6, 1164 (франц.)]

Поверхность металла приводится в соприкосновение с р-ром аминофосфата при pH р-ра 3—6. Д. Т.

27841 П. **Обезжиривание и защита от коррозии новых изделий из серебра. Луазлер** (Verfahren und Bad zum Entfetten und Schützen neuer Gegenstände aus Silber. Leiseleur Jean) [Soc. An Orfevrerie Christofle]. Пат. ФРГ 910862, 6.05.54 [Metalloberfläche, 1954, 8, № 7, B110 (нем.)]

Предохранение серебряных изделий от действия кислорода воздуха и других агрессивных в-в при одновременном их обезжиривании осуществляется погружением на 5 мин. при 20—25 ° в р-р, содержащий 2—20% гидроокиси Li, K, Na, Sr или аналогичных гидроокисей (за исключением NH_4OH) с добавкой 0,5—10% соли Sn^{2+}. Примерный состав: 50 *г/л* $SnSO_4$, 300, *г/л* KOH, 80 *см*³ CH_3OH и 100 *см*³ метилаля. Н. Б.

27842 П. **Способ облагораживания поверхности железа и стали посредством химической обработки поверхности и покрытия лаком. Рёснер, Лей, Штенгер, Вернер** (Verfahren zur Veredlung von Eisen und Stahl durch chemische Oberflächen — behandlung und Lackierung. Roesner Gerhard, Stenger Walter, Werner Willy, Ley Helmut) [Metallgesellschaft A.-G.). Пат. ФРГ 896892, 16.11.53 [Metalloberfläche, 1954, 8, №2, B 30 (нем.)]

Детали обрабатывают в водн. р-ре, содержащем фосфорную к-ту, при pH 1—1,9. Это значение лежит за пределами соотношения между первичным, вторичным и третичным фосфатами металлов и свободной фосфорной к-той в равновесном состоянии, при котором не образуется видимое покрытие. К р-ру можно добавлять первичные фосфаты Zn, Fe, Mn и Co, а также моющие средства и растворяющий жиры спирт. Положительные результаты были получены при применении р-ра, нагретого до 50°, содержащего 15—25 *г/л* свободной P_2O_5. Продолжительность обработки деталей в пределах 20 сек.— 3 мин. Пассивацию деталей проводят в р-ре нитритов, хромовой к-ты или хроматов, содержащих добавку, окрашивающую Fe в черный цвет и предотвращающую образование шлама, напр. пирофосфат Na, нитрилтриацетат. Ванна для пассивации содержит, напр., 0,5 *г/л* хромата Na и 0,5 *г/л* пирофосфата Na. После пассивации детали сушат при 120°, затем покрывают лаком. Е. З.

27843 П. **Способ обработки поверхности изделий из тяжелых металлов набрызгиванием смеси, содержащей фосфорную кислоту, вещество, растворяющее масло, и коллоидные добавки. Паль** (Verfahren zur Oberflächenbehandlung schwermetallischer Gegenstände durch Aufspritzen von Phosphorsäure, Öllösungsmittel und kolloidale Zuschläge enthaltenden Gemischen. Pahl August) [Gerhard Collardin G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 880679, 5.10.53 [Metalloberfläche, 1954, 8, № 3, B45 (нем.)]

Для получения прочнопристающих спекшихся фосфатных слоев смесь фосфорной к-ты, в-в, растворяющих масло, напр. с Cl_4, и в-в, уплотняющих покрытие, напр., колл. глины, направляют в виде струи непосредственно через трубку пламени на фосфатируемую поверхность металла. Образующийся фосфат тяжелого металла

нагревают в том же пламени до спекания. Допускается обрабатываемую поверхность не подвергать предварительной очистке, так как благодаря повышению т-ры р-ра быстро удаляются ржавчина и другие загрязнения. При этом образующееся прочное стекловидное фосфатное покрытие не разрушается. Е. З.

27844 П. Способ увеличения коррозионной стойкости изделий из магниевых сплавов. Михель, Хеннебергер (Verfahren zur Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit von Werkstücken aus Magnesiumlegierungen. Michel Josef Martin, Henneberger Fritz). Пат. ФРГ 3446, 28.01.53

В дополнение к защитным пленкам (РЖХим, 1955, 42097), получающимся на Mg-сплавах в результате электрохим. обработки или погружением в р-р (в особенности к пленкам, содержащим фториды), рекомендуется их обработка в р-рах солей H_2SeO_3 или их аналогов; значение pH р-ров не должно превышать 8. (Предпочтительны р-ры солей щел. металлов со значением pH 5—7). И. Л.

27845 П. Футеровка реакционных башен (Revêtements pour tours de réaction acide) [Chemische Industrie A.-C.]. Франц. пат. 1075724, 19.10.54 [Génie chim., 1955, **73**, № 1, 23 (франц.)]

Патентуется способ футеровки реакционных башен главным образом в произ-ве H_2SO_4 кольцами из кислотоупорного материала синтетич. поливинила. В. М.

27846 П. Электрические кабели (Electric cables) [N. V. Hollandsche Draad- en Kabelfabriek]. Англ. пат. 706231, 24.03.54 [Rubber Abstrs, 1954, **32**, № 7, 314 (англ.)]

Пловучий силовой электрич. кабель, применяемый в спец. устройствах для обнаружения магнитных мин с помощью миноискателей, представляет собой трубку с свободно находящимся внутри нее изолированным проводником. Трубка изготовлена из полиэтилена и многослойно покрыта ячеистым полихлорполивинилом ($d = 0,1$) и оплеткой из износостойкого материала, напр. полихлорполивинилидена. Внутренний диаметр трубки ~30 *мм*, толщина стенки 3 *мм*, внешний диаметр изолированного проводника 20 *мм*, пространство между проводником и трубкой соприкасается с морской водой, циркуляция которой служит для охлаждения. Г. Р.

27847 П. Защитные покрытия электрических кабелей (Enveloppe profectrice pour armure de câble électrique) [Co. Generale d'Electricité]. Франц. пат. 1026588, 2.05.53 [Rubber Abstrs, 1954, **32**, № 3, 131 (англ.)]

Для изоляционных целей проволоку или полосы, служащие для обвязки проводника, предварительно покрывают вулканизованным неопреном. При наличии оболочки из Pb употребляется невоспламеняющееся покрытие, напр. на основе хлорированного дифенила, токо- или нетокопроводящее, которое помещается между сердечником и оболочкой. Такое покрытие удерживается полосками из бумаги, текстиля или резины, покрытыми тем же материалом. Возможно заключение комплекта жил в оболочку из вулканизованного неопрена. Г. Р.

27848 П. Коррозионностойкое покрытие. Гласс (Corrosion-resistant coating. Glass Alfred L.) [United States of America as represented by the Secretary of the Navy]. Пат. США 2676942, 27.04.54

Патентуется антикоррозионное покрытие состава: 100—102 ч. сополимера винилхлорида, винилацетата и малеиновой к-ты (86 : 13 : 1); 40—42 ч. полиметакрилата, *н*-бутилметакрилата, изобутилметакрилата или *н*-пропилметакрилата); 30—33 ч. пластификатора (полиэтиленгликоль-ди-2-этилгексоата или три-2-этилгексил-фосфата) и 5—7 ч. основного хромата цинка и калия; все вещества растворены в низкокипящих р-рителях. Т. Ф.

27849 П. Приготовление уплотняющих и антикоррозионных пластических масс (Masses plastiques permanentes destinées à la protection contre la corrosion et à la réalisation de l'etanchéité, à base d'hydrocarbures paraffiniques à point de goutte élevé) [Chemieprodukte G. m. b. H.]. Франц. пат. 1036223. 4.09.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 49, 11313 (нем.)]

Пластич. массы состоят из парафиновых продуктов с высокой т-рой каплепадения, незначительных кол-в полиэтилена и преимущественно полиизобутилена и, кроме того, могут содержать также минер. или органич. антикоррозионные средства. Напр., одна из таких масс имеет следующий состав. (в вес. ч.): 120 Paraffingatsch, 3—5 полиэтилена, 3—5 полиизобутилена, 35 каолина и 30 талька или другого инертного наполнителя. П. Щ.

27850 П. Процесс покрытия проволоки и проволока с нанесенным покрытием (Process of coating wire and wire so coated) [Standard Telephones and Cables, Ltd (Sumitomo Electric Industries Ltd)]. Англ. пат. 714092, 25.08.54 [Prod. Finishing, 1954, **7**, № 10, 118 (англ.)]

С целью получения изоляционного покрытия на проволоку наносят р-р поливинилового ацеталя или формальдегидной смолы, содержащий в виде суспензии определенные кол-ва полимера фурфурола. В процессе полимеризации соединение на основе фурфурола подвергают воздействию УФ-лучей. Е. З.

27851 П. Способ изготовления легких коррозионностойких труб. Небесар (Method of making light-weight corrosion resistant tubes. Nebesar Robert J.) [Universal Moulded Products Corp.]. Пат. США 2690412, 28.09.54

Способ изготовления труб заключается в пропускании полосы стеклянной ткани через пропиточную ванну, содержащую синтетич. смолу, и в навертывании пропитанной полосы на сердечник, гладкая поверхность которого также покрыта синтетич. смолой. Навертывание производится со скоростью 125—380 *мм/мин*. Такая скорость позволяет удалить газ в промежутке от одного до другого повертывания. Полоса ткани находится под действием растягивающего усилия. Сердечник нагревается изнутри с целью отверждения пропитанной трубы; одновременно создается давление на трубу во время процесса отверждения. При этом во избежание прогиба изделия сердечник приводят во вращение. Е. З.

27852 П. Способ получения грунта под малярные краски для покрытий, защищающих от коррозии строительные детали из бетона и металла. Браунс, Штоффельс (Verfahren zur Herstellung eines Grundastrichmittels für Korrosions-Schutzüberzüge auf Beton- oder Metallbauteilen. Brauns Erwin, Stoffels Hans) [Mannesmann A.-G.]. Пат. ФРГ 915844, 15.07.54 [Dtsch. Farben-Z., 1955, **9**, № 1, 24 (нем.)]

На строительные детали, изготовленные из бетона или металла, напр. стальные трубы, наносят битумную массу, полученную согласно пат. 752577. Эту массу размягчают путем добавления бензина или бензола, после чего растирают в краскотерке. К. З.

27853 П. Аппаратура для покрытия удлиненных полых изделий (Apparatus for coating elongated hollow articles) [Buderrus'sche Eisenwerke]. Англ. пат. 711915, 14.07.54 [Prod. Finishing, 1954, **7**, № 9, 116 (англ.)]

Патентуется способ защиты от коррозии удлиненных изделий или труб путем нанесения на их поверхности битумных покрытий. Предварительно нагретые изделия погружаются в ванну и после удаления избытка

в-ва покрытия сушатся, проходя через зону нагрева в горизонтальном или наклонном положении непрерывным потоком, для чего предусматриваются соответствующие конвейеры. Я. Л.

27854 П. Подготовка металлических поверхностей под окрашивание. Фрёйд, Фраш (Preparation of metallic surfaces which are to be painted. Freud Herbert M., Frasch Jean). Канад. пат. 494515, 21.07.53

Водный р-р для обработки металлич. поверхности перед окраской состоит не менее чем из одного органич. р-рителя, смешивающегося с водой в любых пропорциях и двойного кислого фосфата не менее чем одного этаноламина (напр., триэтаноламина и металла (Cr или Zn). Конц-ия фосфата такова, чтобы pH р-ра находился в пределах 0,5—3,0 или 1—2,5. Е. Д.

27855 П. Способ улучшения адгезии лаковых покрытий на металлах. Прир (Verfahren zur Verbesserung des Haftens von Lack- und Firnisschichten auf Metallen. Prier Pierre) [Metallgesellschaft A.-G.]. Пат. ФРГ 876939, 23.05.53 [Light Metals, 1954, 17, № 198, 285 (англ.)]

Для улучшения адгезии лаковых покрытий (особенно для сосудов, содержащих пищевые продукты) на поверхности металла получают каким-либо подходящим методом фосфатную пленку, которую затем травят с частичным ее растворением в кислом р-ре и потом осторожно отмывают от к-ты. В. Ш.

27856 П. Способ защиты тонких металлических осадков на любых материалах. Рива-Лаусс (Verfahren zum Schutz dünner metallischer Niederschläge auf beliebigem Material. Rivat-Lahousse André) [Soc. An des Manufactures des Claces et Produits Chimigues de Saint Gobain, Chauny et Cirey]. Пат. ФРГ 889501, 10.09.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 18, 4046 (нем.)]

Металлич. поверхность покрывается лаком, полученным на основе этоксилиновой смолы, которая, в свою очередь, получается конденсацией хлоргидрина или дихлоргидрина с 4,4'-диоксидифенилметаном, -диметилметаном или -метилметаном. Закрепителем служит пиперазин, *n*-фенилендиамин или лучше триэтилентетрамин. Лак приготовляется на обычном р-рителе. И. Б.

27857 П. Фосфатно-хроматная защита от коррозии в водяных системах. Калер (Phosphate-chromate corrosion protection in water systems. Kahler Harry Lewis) [W. H. and L. D. Betz]. Пат. США 2711391, 21.06.55

Патентуемый процесс обработки воды в водяных системах для предотвращения язвенной коррозии и образования бугорков продуктов коррозии заключается в регулировании pH воды в пределах 5,25—7,8 и поддерживании в воде содержания водорастворимых хроматов 5 — 188 *мг/л* и водорастворимых фосфатов 11—194 *мг/л* (суммарная конц-ия этих в-в 16—199 *мг/л*). А. М.

27858 П. Способ уменьшения коррозии на сульфатно-целлюлозных заводах. Бергстрём, Тробек (Tapa pienentää syöpymistä sulfaattitehtaissa. Bergström Hilding Olof Vidar, Trobeck Karl Gustaf). Фин. пат. 27142, 10.07.54

Способ уменьшения коррозии, вызываемой белым щелоком, на сульфатно-целлюлозных з-дах заключается в окислении белого (или зеленого) щелока до такой степени, чтобы оставшееся кол-во сульфида в белом щелоке было достаточным для варки целлюлозы, но не вызывало коррозии оборудования. Я. Л.

27859 П. Антикоррозионная смазка. Джейис (Antikorrosionsöle. Japes Dudley Herbert) [N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Пат. ФРГ 909132, 15.04.54 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 45, 10312—10313 (нем.)]

Патентуется антикоррозионная смазка для защиты металлов от коррозии во влажной атмосфере, содержащая углеводородистые масляные, смачивающие и масляные или другие жирные в-ва, отличающиеся большим содержанием жидких углеводородов с начальной точкой кипения не $<50°$ и конечной точкой кипения не $>370°$, и нециклич. алифатич. спирты с 4—8 атомами углерода, напр. ланолин, глицериды как моноолеат глицерида с диспергаторами, такими, как растворенный в бензине или керосине эфир сульфокислоты, полученный при переработке нефти и содержащий диацетон или бутиловый спирт. В. Г.

27860 П. Антикоррозионная смазка для токоотводов свинцовых аккумуляторов. Смитт (Anti-corrosion compositions for lead-acid battery terminals. Smitt H.), Англ. пат. 705914, 24.03.54 [J. Appl. Chem., 1954, 4, part 7, ii20 (англ.)]

Коррозия токоотводов свинцовых аккумуляторов предотвращается применением смазки, образующейся при омылении смеси (в ч.): венецианского терпентина 1400, полутвердого высококипящего углеводорода 1100, пчелиного воска 560, древесного дегтя 875, природной смолы 300, льняного масла 325, ланолина 300 и каучука 325 с 2700 KOH (40°Bé). В. Л.

27861 П. Метод защиты от коррозии. Тиниус (Korrosionsschutzverfahren. Thinius Kurt). Пат. ГДР 8161, 8.09.54

Патентуемый способ состоит в нанесении на поверхность металла такого в-ва, которое под влиянием коррозионной среды превращается в коррозионностойкий слой. Напр., поверхность Fe-листов обрабатывается р-ром целлюлозогликолевокислого Na (I), который при перенесении листа в разб. р-р неорганич. или органич. к-ты переходит в водонерастворимый защитный слой — в свободную целлюлозогликолевую к-ту (II). Защитное действие таких покрытий против кислых жидкостей определяется не только скоростью превращения внешних слоев в коррозионностойкие пленки, но зависит также от коэфф. проницаемости образующихся слоев. Примеры. 1. На поверхность металла, напр., трубки реактора, наносятся горячим способом слой состава, состоящего из 5%-ного р-ра I в воде и 25% Ti-белил или SiO_2 в качестве пигмента. Окрашенная таким образом металлич. поверхность приводится в соприкосновение с водн. или метанольным р-ром минер. либо уксусной к-т, применяемых в качестве коррозионной среды. При этом I сразу превращается в свободную II, стойкую в водн. коррозионной среде. При длительной выдержке в коррозионной среде имеет место медленное проникновение и диффузия к-ты в защитный слой; новые зоны приобретают коррозионную стойкость. 2. В качестве защитного слоя применяется эмульсия эфира целлюлозы (этил- или бензилцеллюлоза) в смеси спирт-толуол и водн. р-ре I (на 5 ч. эфира целлюлозы потребляется 3—1 ч. I). На такой защитный слой действуют р-ром, содержащим свободную минер. или органич. к-ту. Входящий в состав защитного слоя I превращается при этом в II и дальнейшего попадания водн. р-ра и разбухания краски уже не происходит. 3. Используется совместная дисперсия I и казеина в 2%-ной щелочи при добавлении наполнителей и пигментов и 1—2% KF. Красочный слой такого состава обрабатывается в водн. р-ре 30%-ного формальдегида, содержащего HCl (к-ту). К-та превращает I в коррозионностойкую II, а формальдегид переводит казеин в водонерастворимую форму. Н. О.

27862 П. Способ получения адсорбентов для синильной кислоты, применяемых в газовых фильтрах и противогазах и получаемых осаждением карбонатов тяжелых металлов на пористых носителях (Verfahren

zur Herstellung von Blausäure adsorbierenden Massen aus auf porösem Trägermaterial ausgefällten Carbonaten der Schwermetalle für Gas- und Atemfilter) [Drägerwerk, Heinr. & Bernh. Dräger]. Пат. ФРГ 897204, 19.11.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 23, 5144 (нем.)]

Для предупреждения явлений коррозии аппаратуры пористый носитель пропитывают сульфатным р-ром тяжелого металла, осаждают щел. р-ром гидроокись металла и обрабатывают массу CO_2. Г. Р.

27863 П. Способ предотвращения коррозии в процессах получения под давлением сульфата аммония и серы из сульфита, тиосульфита, политионата аммония. Бер (Verfahren zur Vermeidung von Korrosionen bei der Druckumsetzung von Ammonsulfit, Ammonthiosulfat und Ammonpolythionat zu Ammonsulfat und Schwefel. Bähr Johannes.). Пат. ФРГ 931167, 1.08.55

Способ отличается аппаратурным оформлением, состоящим из монтируемого вместе отстойника и автоклава, которые снабжены спускными штуцерами для раздельного выпуска жидкой S, р-ра $(NH_4)_2SO_4$ и образовавшейся при р-ции SO_2. Дана схема. С. К.

27864 П. Кремнийорганические полимеры и смеси, содержащие их (Polymeric organosilicon compounds und compositions containing them) [Dow Corning, Ltd]. Англ. пат. 713233, 4.08.54 [Paint, Oil and Colour J., 1954, **126**, № 2919, 696—698 (англ.)]

Описаны новые стабилизирующие гели замедлителей коррозии—несмолистые силиконы, которые могут употребляться в полировальных составах. Продукт может быть смесью, содержащей кремнийорганич. полимеры, описанные в англ. пат. 624550, 669178, 621009, 632563 или 671140. Полировальными составам могут быть эмульсии, р-ры, смеси или пасты. Полимер употребляется жидким, хотя может содержать и воск. Как стабилизаторы и замедлители коррозии употребляются Sn-органич. соединения (тетра- и дибутил-Sn-дилаураты) конц-ии 0,01%. Жидкости могут употребляться как диэлектрики, смазочные в-ва или гидравлич. жидкости. Н. А.

27865 П. Антикоррозионный упаковочный материал (Antikorrosivt indpakningsmateriale [sic]) [N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Дат. пат. 77304, 22.03.54

Предлагается антикоррозионная тара из бумаги, картона, ткани, целлюлозной фольги, металлич. фольги или фольги из высокомолекулярной искусств. смолы, содержащей в качестве антикоррозионного средства летучее соединение N. Особенно рекомендуется двух- или многослойная тара, внутренний слой которой является носителем летучего антикоррозионного в-ва, тогда как наружные слои являются непроницаемыми для этого в-ва. Рекомендуются антикоррозионные соединения, которые при 21° имеют давление паров $\geqslant$0,00002 *мм* рт. ст. предпочтительно же выше 0,0001 *мм* рт. ст. Следует применять антикоррозионное в-во, растворимое в воде, напр. в конденсационной воде, осаждающейся на упакованном изделии. Примеры летучих азотсодержащих соединений для пропитки тары: А. Производные HNO_3. Органич. соли HNO_3, напр. гидронитриты органич. азотных оснований или карбамида, замещаемого углеводородами, или гидразинов, гидроксиламинов, эфиров гидроксамовой к-ты и сложных эфиров этой же к-ты. Органич. сложные эфиры HNO_3, напр. азотистокислые алкилы, гетероциклич. нитриты, алициклич. нитриты или тионитриты. Органич. азотные основания, годные для пропитки тары: метиламины, изопропиламины, 2-аминобутан, третичный бутиламин и др. Б. Нитрофенольные соединения: *о*-нитрофенол, 2-нитро-4-*трет*- амилфенол, 3-нитро-4-оксибензол-1-метилол, 1-нитро-2-нафтол, 2,6-динитрофенол. В. Алифатич. нитросоединения: нитропентан, нитробутан, 1-нитропропан, 2-нитропропан, нитроэтан, нитрометан и др. А. Г.

27866 П. Вещества, замедляющие коррозию (Rust-inhibiting agents and compositions) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 701993, 6.01.53 [J. Appl. Chem., 1954, 4, part 6, 685 (англ.)]

Соединения $CO_2H \cdot CR^2R^3 \cdot S \cdot R^1 \cdot CO_2R$, $CO_2H \cdot CR^2(S \cdot R^1 \cdot CO_2R)_2$, $(CO_2H \cdot CR^2R^3 \cdot S \cdot R^1O \cdot OC)_2R$, $CO_2H \cdot CR^2(SR^1 \cdot CO_2 \cdot R \cdot CO_2 \cdot R^1)_2$, где R — алкил, алкенил или циклоалифатич. остаток. R^1 — алкилин, R^2 и R^3 или Н, или алкил (R имеет 2—21 С, R^1 2—6 С, $R^2 + R^3$ 21С) готовится этерификацией. $R - CO_2H$ или $R(CO_2H)_2$ соответствующим кол-вом тиоспирта в присутствии катализатора и обработкой эфирного меркаптида щел. металла солью щел. металла и хлорированной жирной к-ты. Таким образом, 2-тиоспирт этерифицируется олеиновой к-той (292) в присутствии сульфасалициловой к-ты (3) и толуола 250 *см*³ с удаленной азеотропной водой. Сложный эфир (171) обрабатывается NaOH (20 *г* в 50 *см*³ воды) в присутствии Pr^iOH при $< 25°$ и затем добавляется $CH_2Cl \cdot CO_2H$ (47,5 *г* в 50 *см*³ воды) и NaOH (20 *г*). По истечении одного часа при комнатной т-ре и 1 часа при 60°, а также после обработки HCl (к-та), получается продукт (145 *г*) с 6,62% S. Этот продукт при добавлении (0,05%) в турбинную нефть совместно с 0,4% окисляющего замедлителя уменьшает при 60° коррозию стального цилиндра при погружении его в эту нефть с 10 об.% морской воды. И. М.

27867 П. Составы замедлителей коррозии. Ризнар, Пейч (Corrosion inhibiting compositions and method. Ryznar John W., Peich Marjorie A.) [National Aluminate Corp.]. Канад. пат. 492659. 5.05.53

Замедлитель коррозии содержит в основном водорастворимый полифосфат и водорастворимый неорганич. комплекс цианида. Отношение цианида к фосфату 0,05—0,5. Рекомендуемый состав способен при растворении в воде давать конц-ию фосфата 1,72—86 *мг/л* и конц-ию цианида в пределах 0,86—8,6 *мг/л*. Состав замедлителя коррозии содержит в основном ~7% ферроцианида натрия, ~50% стекловидного семифосфата и ~27—28% безводн. полифосфата тетранатрия. Метод замедления коррозии черных металлов при т-ре воды выше 82° основан на одновременном присутствии в воде полифосфата и растворенного комплекса цианида. Конц-ия полифосфата в воде находится в пределах 1,72—8,6 *мг/л*, а кол-во неорганич. цианида 0,05—0,5 от веса названного полифосфата. И. М.

27868 П. Запасной бак — подогреватель для воды, снабженный катодной защитой. Андрус (Cathodically protected domestic water storage tank and heater. Andrus Orrin E.) [A. O. Smith Corp.]. Пат. США 2698291, 28.12.54

Предложенный аппарат состоит из кожуха и внутреннего металлич. корпуса (ВМК), пространство между которыми заполнено термоизоляцией. Внутренняя поверхность ВМК, в котором хранится горячая вода, эмалирована. Дополнительная защита от коррозии ВМК обеспечивается путем катодной поляризации с нерастворимым анодом. А. М.

27869 П. Электродиализ жидкостей (Process and apparatus or electrodialyzing liquids) [Nederlandse Centrale Organisatie voor Toegepast—Natuurwetenschappelijk Onderzoek]. Австрал. пат. 156805, 17.06.54

Для предупреждения коррозии анолита с хлорсодержащими в-вами сквозь анолит пропускают струю газа. В. Л.

27870 П. Составы, предохраняющие от коррозии. Дейман, Линдерт (Rust preventive compositions. Deiman Edgar A., Lindert Al-

b e r t W.) [Standard Oil Co.]. Пат. США 2677618, 4.05.54

Состав вещества (в %): 5—40 маслорастворимого щел., щел.-зем. сульфоната или их смеси; 1—10 мыла, приготовленного из алифатич. одноосновной к-ты по крайней мере с 12 атомами С; 5—80 нормального жидкого углеводорода. М. Г.

См. также: Теоретич. вопросы 25278, 25279. Защита от коррозии 27130, 27205, 27284, 28026

ПРОЦЕССЫ И ОБОРУДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

27871. **Возможные ошибки и устранение их при выборе и монтаже аппаратуры. Я у с** (Szerelvények kiválasztásánál és beépítésénél gyakrabban előforduló hibák és azok kiküszöbölese. J a u s z E r n ö), Magyar kémik. lapja, 1955, 10, № 2, 33—38 (венг.)

Рассмотрены условия эксплуатации аппаратуры с паровым обогревом; рекомендован выбор конденсатоотводчиков различных систем; приведены методы наиболее целесообразного монтажа и эксплуатации сборников конденсата. Н. К.

27872. **Время растворения конгломерата в непрерывном производстве (прямоток, противоток и комбинация этих методов). Х е р м а н** (Die Auflösungszeit eines Haufwerkes im kontinuierlichen Betrieb (Gleich- und Gegenstrom, Kombination beider Verfahren). H e r r m a n n E r i c h), Chemiker-Ztg, 1953, **77**, № 15, 507—511 (нем.; рез. англ., франц., итал.)

Приводятся упрощенные выражения для определения скорости и времени растворения твердого тела в жидкостях: $d\varphi / d\tau = \sigma F_s (a + \varphi_0 - \varphi)^{2/3} (1 - \varphi) V_L^{-1} = Kf(a, \varphi_0, \varphi)$ для прямотока; $d\varphi / d\tau = \sigma F_s (a + \varphi - \varphi_e)^{2/3} (1 - \varphi) V_L^{-1} = Kf(a, \varphi, \varphi_e)$ для противотока, где φ — степень насыщения в любой момент, τ — длительность процесса растворения, σ — коэфф. массопередачи, a — колич. соотношение, зависящее от твердого материала, F_s — поверхность твердого тела, соответствующая насыщению р-ра, V_L — объем р-рителя, φ_0 = степень насыщения в начале процесса, φ_e — степень насыщения в конце процесса. При выводе приведенных ур-ний принято, что изменение поверхности твердого тела в процессе растворения пропорционально изменению его веса в степени $^2/_3$. Интегрированием этих ур-ний получены выражения для времени растворения: $T = \int_{\varphi_0}^{\varphi_e} d\varphi / [Kf(a, \varphi_0, \varphi)]$ для прямотока и $T = \int_{\varphi_0}^{\varphi_e} d\varphi / [Kf(a, \varphi_e, \varphi)]$ для противотока. Полученные в результате графич. интегрирования кривые зависимостей $T = f(\varphi)$, $T = F(a)$, $T = \Phi(\varphi_0)$ позволяют проследить процесс растворения во времени. При высокой степени насыщения ($\varphi > 0,9$) и весьма малой поверхности твердого тела приведенные ур-ния неприменимы. В. Г.

27873. **Институт Dechema для изучения химической аппаратуры и материалов. Д р о ш а** (Dechema-Institut fur chemische Apparate- und Stoffkunde. D r o s c h a H e l l m u t), Gummi und Asbest, 1954, 7, № 1, 6 (нем.)

27874. **О моделировании сложных процессов. К а ф а р о в В. В.,** Ж. прикл. химии, 1955, **28**, № 11, 1234—1237

Установлено, что необходимым условием моделирования сложных процессов в двухфазных потоках является наличие режима свободной развитой турбулентности или режима эмульгирования. Моделирование в режиме свободной развитой турбулентности становится возможным благодаря тому, что все частные факторы перестают оказывать влияние, так как потоки и граничные двухфазные слои настолько турбулизированы, что молекулярным переносом в обеих фазах потока можно пренебречь. Отношение коэфф. турбулентного обмена энергии и массы постоянно; оказывается возможным сопоставлять перенос энергии и массы. Это обстоятельство позволило найти условия моделирования насадочных колонн. Отмечается неприемлемость пленочной теории Льюиса и Уитмана для современных высокоинтенсивных процессов; эта теория не учитывает турбулентного обмена, вызываемого относительным движением фаз двухфазного потока. В. К.

27875. **Течение жидкости через кубическую пространственную систему однообразных сферических частиц. Х а п п е л, Э п с т е й н** (Cubical assemblages of uniform spheres. H a p p e l J o h n, E p s t e i n N o r m a n), Industr. and Engng Chem., 1954, **46**, № 6, 1187—1194 (англ.)

Экспериментально исследована зависимость падения давления (ΔP) при протекании жидкости в трубе через слой взвешенных сферических твердых частиц (ТЧ) от конц-ии последних, скорости и других параметров процесса. В вертикальной части замкнутого циркуляционного контура вставлена стеклянная труба диам. 100 *мм* и высотой 300 *мм*, в которой параллельно оси и равномерно по сечению натянуты латунные нити с фиксированными на них шариками диам. 5 *мм* из ацетилцеллюлозы так, что они размещаются в вершинах правильной пространственной куб. решетки. Проделано пять серий опытов, в которых число нитей изменялось от 76 до 225, число шариков на каждой нити от 24 до 10 и объем жидкости (ε) составлял от 0,9405 до 0,6885 от объема трубы. Рабочей жидкостью являлась смесь глицерина (91%) и воды, вязкость менялась при изменении т-ры от 27 до 43°. Опыты производились при скоростях, отвечающих значениям Re от 0,3 до 16. Установлено, что влияние стенки трубы на гидродинамику потока следует рассматривать только при $\varepsilon > 0,9$ и $Re < 0,3$. В области $\varepsilon = 0,5—0,8$ и $Re < 16$ имеет место полное соответствие между скоростью, необходимой для поддержания ТЧ во взвешенном состоянии и подсчитанной по значению ΔP из опытов с фиксированными частицами. См. РЖХим, 1955, 36450. А. Р.

27876. **Влияние эффекта Магнуса в ламинарных потоках. Часть 1. Подъемная сила при осаждении частиц. Т о л л е р т** (Die Wirkung der Magnus-Kraft in laminaren Strömungen. I. Teil. Der Quertrieb in sedimentierenden Teilchenschüttungen. T o l l e r t H a n s), Chem.-Ingr-Techn., 1954, **26**, № 3, 141—150 (нем.)

Проведено эксперим. исследование подъемной силы и связанного с ней эффекта Магнуса (L. Prandtl, Naturwissenschaften, 1925, **13**, 93) в случае осаждения большого числа шарообразных частиц, свободно падающих в среде различной вязкости (вода, глицерин и воздух). Опыты проводились в стеклянных трубках

диам. 3,74 *см*, различной высоты, с шарами различных диаметров, но в каждом опыте все шары были одинаковых размеров и одинаковой плотности (стеклянные $\rho = 2{,}5$; стальные $\rho = 7{,}8$; из кварцевого песка $\rho = 2{,}65$ и сахара $\rho = 1{,}41$). Действие эффекта Магнуса в этих условиях доказано увеличением числа частиц, выпавших в центральной области трубы по сравнению с окружающей ее кольцевой частью (около стенок трубы), которое достигало 25% для однородной суспензии и 40% для суспензии, состоящей из шарообразных частиц двух классов по размеру диаметра. В результате этих экспериментов получены величины коэфф. гидравлич. сопротивления при одновременном движении большого кол-ва твердых тел, свободно падающих в жидкой среде; учтено влияние близости стенок и выяснены условия обтекания жидкостью одновременно падающей группы шаров. Ю. Р.

27877. **Газовые пузыри в жидкостях. Часть I. Образование пузырей в круглых соплах, направленных вертикально вверх. Зимес** (Gasblasen in Flüssigkeiten. Teil I: Entstehung von Gasblasen an nach oben gerichteten kreisförmigen Düsen. Siemes W.), Chem.-Ingr-Techn., 1954, **26**, № 8—9, 479—496 (нем.)

Исследовалась зависимость размера образующихся пузырей от радиуса сопла, расхода газа и перепада давления в момент их образования. При малых скоростях газа регулярно образуются единичные пузыри, причем их объем зависит только от радиуса сопла. При бо́льших скоростях частота образования пузырей устанавливалась стробоскопич. методом и регистрацией электрич. сопротивления слоя жидкости над отверстием сопла. Показано, что по мере возрастания скорости газа равномерность образования пузырей нарушается, и они частично сливаются друг с другом, а их объем начинает зависеть от расхода газа через сопло. При еще бо́льших скоростях струя газа, вытекающая из сопла, приобретает грибовидную форму и распадается при подъеме по краям купола на отдельные пузыри. Выводы, полученные для единичных сопел, распространены на системы из нескольких параллельно расположенных сопел. Перфорированные плиты, работающие при значительных колебаниях расхода газа, рекомендуется для равномерного образования пузырей изготовлять с несколькими размерами отверстий, равномерно распределяя их по сечению. С. К.

27878. **Механизм образования пузырей. Бауэрс** (The mechanics of bubble formation. Bowers R. H.), J. Appl. Chem., 1955, **5**, № 10, 542—548 (англ.)

Рассмотрен механизм образования пузырьков газа в барботажных устройствах применительно к процессам аэрации в бродильных чанах. Выведены ф-лы для определения диаметра пузырьков d в зависимости от скорости газа V_2 и физ. свойств контактирующих фаз. При турбулентном течении газа $d = [72\,V_2^2\rho\,/\,(\pi^2 g\Delta\rho)]^{1/3}$, а при ламинарном $d = [108\,V_2\mu\,/\,(\pi g\Delta\rho)]^{1/4}$, где ρ и μ — плотность и вязкость жидкости, $\Delta\rho$ — разность плотностей жидкости и газа. При аэрации воды через диспергаторы с очень малыми отверстиями (пористые стеклянные или керамич. диски) образуются сравнительно большие пузыри, что объясняется соединением их в момент образования; при добавлении некоторых органич. в-в размеры пузырьков резко уменьшаются. Наличие в жидкости посторонних тел приводит к существенному увеличению d. Это явление исследовано экспериментально путем продувки кислородом сульфитного р-ра. Установлено, что после добавления в р-р 2% бумажной пульпы скорость поглощения O_2 уменьшается в 20 раз, что указывает на уменьшение поверхности пузырей. Перемешивание жидкости с большой скоростью не дает большого эффекта, однако при перемешивании ее дисковыми мешалками с большой скоростью (до 980 об/мин) скорость поглощения O_2 возросла сравнительно с неподвижной жидкостью: в чистом р-ре в 1,8 раза и в р-ре с бумажной пульпой в 17 раз. А. Р.

27879. **Звуковая энергия при псевдоожижении гранулированных твердых материалов. Морс** (Sonic energy in granular solid fluidization. Morse R. D.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 6, 1170—1175 (англ.)

Изучалось влияние звуковой энергии на псевдоожижение тонких порошков (напр., измельченных пигментов). Установлено, что в звуковом поле улучшается текучесть порошков, причем необходимая для этого интенсивность (давление) звука должно быть выше 110 *дб* при частоте 50—500 *гц*. Состояние псевдоожижения грубо гранулированных свободно текучих материалов при наложении звукового поля не улучшается. При замене звука вибрацией колонны также отмечено улучшение текучести порошкообразного материала, однако применимость вибрации ограничена плохим сцеплением материала со стенками колонны, благодаря чему вибрация колонны не передается во все слои материала. С. К.

27880. **Гидродинамические исследования. Поверхностное трение при изотермическом течении жидкости через трубки кольцевого сечения. Ротфус, Монрад, Сикчи, Хейдегер** (Fluid mechanics studies. Isothermal skin friction in flow through annular sections. Rothfus R. R., Monrad C. C., Sikchi K. G., Heideger W. J.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 5, 913—918 (англ.)

Приведены расчетные зависимости для определения поверхностного трения на наружной и внутренней поверхностях трубы кольцевого сечения в условиях ламинарного и развитого турбулентного движения жидкости и отмечены ограниченные возможности их применения (непригодность для области неразвитой турбулентности или при наличии заметных входных эффектов). Описаны результаты: непосредственных измерений сил трения, проведенных с целью проверки влияния на поверхностное трение профиля скоростей, путем непосредственного измерения сил трения в ядре потока при развитом турбулентном режиме течения жидкости; исследования поверхностного трения при переходном режиме течения; установления влияния одного типа ввода жидкости в кольцевое сечение на распределение поверхностного трения вдоль оси ядра потока. Опыты проводились при Re от 5000 до 45 000, различной длине кольцевого канала и различных соотношениях диаметров граничных поверхностей. Результаты испытаний представлены в виде: графиков зависимости локального фактора трения f_F (Chilton T. H., Colburn A. P. Industr. and Engng Chem., 1934, **26**, 1183) от расстояния до начала кольцевого канала; графиков зависимости факторов трения на граничных поверхностях от числа Re при весьма большой длине канала. Приводится метод подсчета поверхностного трения с использованием найденных значений факторов трения на граничных поверхностях. Рассмотрен вопрос о связи между поверхностным трением, теплопередачей и диффузией и о взаимном влиянии их друг на друга, причем указывается, что еще нет достаточных данных для решения этой проблемы. Е. Х.

27881. **К расчету потерь напора в длинных трубопроводах с учетом расширения газа. Хидль** (Zur Berechnung des Druckabfalles in langen Rohrleitungen bei expandierenden Medien. Hiedl H.), Maschinenbau und Wärmewirtschaft, 1955, **10**, № 9, 275 (нем.)

В длинных трубопроводах в результате возрастания

скорости из-за расширения газа или пара фактич. потеря напора оказывается значительно больше ее расчетной величины, полученной по обычным ф-лам гидродинамики. Предлагается находить конечное давление по ф-ле $p_2 = \sqrt{p_1^2 - 2p_1 \Delta p_1}$, где p_1 — начальное давление рабочей среды, а Δp_1 — потеря напора, подсчитанная по исходной начальной плотности газа или пара. Показано, что при $p_1 = 10$ и $\Delta p_1 = 4$ *ат* величина необходимой поправки достигает 40% потери напора, рассчитанной без учета расширения. С. К.

27882. Некоторые теоретические вопросы пылеугольной техники. Беке (A portechnika néhány elméleti kérdéséröl. Beke Béla), Magyar energiagazda., 1953, **6**, № 9, 259—267 (венг.)

Даны сведения об образовании пыли, ее характеристике с точки зрения структуры, размеров и скорости осаждения. Рассмотрены основные принципы методов измерения уд. поверхности пылевидных материалов и дан перечень основных способов расчета пылеуловителей. Библ. 16 назв. М. П.

27883. Теоретическое и экспериментальное исследование распределения пыли в дымовом облаке. Траппенберг (Theoretische und experimentelle Untersuchungen zur Staubverteilung einer Rauchfahne. Trappenberg R.), Staub, 1955, № 39, 5—20 (нем.)

Излагается первая часть исследования, содержащая теорию расчета распределения пыли в движущемся дымовом облаке, основания этой теории и границы ее применения. Приведенная теория пользуется тремя путями решения задачи распределения пыли: 1) распространение пыли в окружающем воздухе рассматривается аналогично диффузии одного газа в другом, с заменой коэфф. молекулярной диффузии коэфф. турбулентной диффузии, значения которых определяются по величинам коэфф. обмена; 2) применяется статистич. метод; 3) поток пыли описывается системой дифференциальных ур-ний. Теория расчета представляет значительные математич. трудности и оперирует многочисленными параметрами и константами, в числе которых: скорость падения частиц пыли, уд. теплота воздуха при постоянном давлении, молекулярный коэфф. диффузии, высота источника пылеобразования над землей, масса частиц, ускорение силы тяжести, вязкость воздуха, скорость ветра, коэфф. турбулентной диффузии, давление воздуха, конц-ия пыли в воздухе, начальные размеры пылевого облака и др. Ю. С.

27884. Эффективность циклонного пылеуловителя. Дофен (L'efficacité des dépoussiéreurs cyclone. Dauphin J.), Génie chim., 1955, **73**, № 5, 121—129 (франц.)

Излагаются теории Розена, Раммлера, Интельмана, Мюльра и Дофена, математически описывающие механизм выделения и осаждения взвешенных в воздушном потоке частиц пыли в циклоне с тангенциальным вводом. В данном исследовании пыль характеризуется не диаметром частиц или предельной скоростью движения в воздухе, а особым параметром, имеющим размерность времени. Такое определение позволяет упростить ур-ния, описывающие движение частиц в циклоне. Ю. С.

27885. Процесс очистки газов и воздуха. Часть I. II. Буше, Вер (Le procédé «Aérojét — Venturi R. B.» pour l'épuration des gaz et atmosphères. Boucher R. M. G., Vert G.), Génie chim., 1955, **74**, № 1, 1—18; № 2, 38—50 (франц.)

Разработана аппаратура для очистки газов от мельчайших частиц пыли (<20 μ), основанная на взаимодействии загрязненного газа (первичный аэрозоль) с инжектируемым вторичным аэрозолем, в качестве которого выбирается соответствующая жидкость, распыляемая пневматически в поток газа. В результате происходит увеличение и утяжеление микрочастиц твердого в-ва или жидкости, подлежащих удалению, после чего осуществляется сепарация их с помощью обычной аппаратуры — циклонов и пр. Метод расширяет область применения этой аппаратуры и делает ее пригодной для удаления микрочастиц размером <20 μ. Рассмотрен механизм агломерации мелкодисперсных частиц. При сжатии и последующем расширении газового потока в насадке Вентури происходит конденсация паров, насыщающих газ; это явление также используется для агломерации и удаления частиц, загрязняющих газ. Рассмотрено электростатич. взаимодействие частиц и возможности его использования для очистки газа. Эффективность работы предложенной установки во многом зависит от условий распыления вторичного аэрозоля; для этого используются распылители, в которых жидкость подвергается воздействию струи воздуха, обладающей сверхзвуковой скоростью. Приведены ур-ния, определяющие диаметр образующихся при распылении капелек и закономерности их распределения. Аппарат для очистки газов от мелкодисперсных частиц выполнен в форме трубы Вентури с вертикальной осью и диффузором, обращенным вниз; распылитель вторичного аэрозоля помещается в вершине конуса, поверхность которого образует расходящийся диффузор. Скорость газа в горловине трубы порядка 100 *м/сек*. В результате взаимодействия частиц первичного и вторичного аэрозолей происходит агломерация первых, и они увеличиваются более чем в 10 раз на выходе из диффузора; при таком размере сепарация укрупненных частиц обычными методами не вызывает затруднений. Потери напора в аппарате обычно не превышают 100 *мм* вод. ст. Сообщены сведения о результатах применения аппарата в различных отраслях пром-сти. Приведена номограмма для определения потерь напора в аппарате и рассмотрены методы их вычисления. Библ. 41 назв. Ю. П.

27886. Обсуждение исследований по применению конденсационного метода улавливания рудничной пыли. Барон Л. И., Филиппова М. П., Изв. АН СССР, Отд. техн. н., 1955, № 8, 162—164

Улавливание рудничной пыли конденсационным фильтром (КФ) осуществляется путем пересыщения среды в КФ парами воды и просасывания запыленного воздуха через этот фильтр. При движении воздуха частицы пыли обволакиваются пленкой конденсирующейся воды, увеличиваются в размере и легче осаждаются из воздушного потока. Этот способ пылеулавливания не получил до сих пор промышленного применения из-за трудности создания пересыщ. водяными парами среды. Обсуждается предложенный Криворожским н.-и. горнорудным ин-том (НИГРИ) способ конденсации водяных паров на пыли в турбулентном потоке между влажными, неодинаково нагретыми поверхностями. Опытами установлено, что при длине канала КФ 250 *см*, расстоянии между влажными поверхностями 4 *см*, разности т-р 60° и скорости потока 5 *м/сек* на пылинках образуются капли диам. 7—10 μ. Расход энергии составляет 60—70 *квт-ч*/1000 $м^3$ воздуха. Уд. расход энергии можно, повидимому, значительно снизить при организации эффективного улавливания капель мелких размеров. В лабор. условиях с помощью КФ достигалась исключительно высокая степень улавливания пыли. Ю. С.

27887. Стерилизация воздуха посредством волокнистого фильтра. Хамфри, Гейден (Air sterilization by fibrous media. Humphrey Arthur E., Gaden Elmer L., Jr), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 5, 924—930 (англ.)

Отмечено, что при стерилизации значительных объемов воздуха, его фильтруют через большой слой волок-

нистого или гранулированного материала (стеклянного волокна, активированного угля, волокон из нержавеющей стали, хлопка) и что эффективность такой фильтрации даже для очень малых по размеру микроорганизмов близка к 100%. Приведены результаты эксперим. исследования механизма и параметров процесса фильтрации через волокнистый слой. Описаны схемы опытной установки, методика определения эффективности фильтрации, влияния линейной скорости фильтрации, размеров фильтрующих волокон и их размещения. Библ. 30 назв. Ю. С.

27888. **Характеристики работы центробежных скрубберов. Джонсон, Фридлендер, Деннис, Ферст, Силверман** (Performance characteristics of centrifugal scrubbers. Johnson Glenn A., Friedlander Sheldon K., Dennis Richard, First Melvin W., Silverman Leslie), Chem. Engng, Progr., 1955, **51**, № 4, 176—188 (англ.)

При инерционном способе улавливания пыли из газа добавление воды или других подходящих жидкостей значительно увеличивает степень улавливания, благодаря действию двух дополнительных факторов: а) кондиционирования частиц пыли, так как малые частицы становятся больше и тяжелее вследствие прибавления воды; б) улавливания частиц, которое состоит в захвате жидкой пленкой, увлажнении и смыве осажденной пыли прежде, чем она может быть снова вовлечена в газовый поток. Приведены результаты обширных и тщательно поставленных опытов по исследованию эффективности двух типов мокрых центробежных пылеуловителей при различных параметрах процесса, а также сравнение сухого и мокрого инерционного пылеулавливания в равных условиях. Подробно описана методика экспериментов: схема опытной установки, способ генерации пыли, устройство фильтрующих патронов для пылевого анализа. В результате опытов установлен ряд зависимостей эффективности мокрого пылеулавливания от уд. расхода воды, производительности аппарата по газу, конц-ии пыли на входе. Библ. 22 назв. Ю. С.

27889. **Анализ процесса пылеулавливания в пенном аппарате. Позин М. Е., Мухленов И. П., Демшин В. Я.**, Ж. прикл. химии, 1955, **28**, № 10, 1116—1120

Излагаются результаты лабор. опытов на модели пенного аппарата, имевших целью выяснение механизма улавливания пыли пенным способом. Опыты производились с водой и воздухом, содержавшим 10—20 *г/м³* пыли (кварцевой и др.). Приведена методика раздельного определения степени улавливания пыли в слое пены и за счет инерционного эффекта решетки. Опытами установлено, что процесс очистки газа в пенном аппарате является двухступенчатым, причем в первой ступени происходит осаждение 59—75% содержащейся в воздухе пыли за счет инерционного эффекта решетки, а во второй — 21—32% пыли улавливается в пенном слое. Для тонких фракций пыли степень улавливания в слое динамич. пены выше, чем в подрешеточной части аппарата. Из общей массы воды, подаваемой в аппарат, меньшая ее часть (∼ 25%), протекающая через отверстия решетки, обогащается твердой фазой за счет подрешеточного осаждения и покидает аппарат в виде более или менее конц. суспензии. Конц-ию этой суспензии можно регулировать выбором гидродинамич. режима аппарата и его конструктивных параметров (размера отверстий, свободного сечения решетки и др.). Ю. С.

27890. **Современные ультразвуковые пылеуловители. Иноуэ** （最近の音波收塵．井上一郎）， 化學工業, Кагаку когё, Chem. Ind., (Tokyo), 1955, **6**, № 3, 235—238 (япон.)

Дан обзор работ по исследованию процессов очистки газов с помощью ультразвука и приведены данные об эффективности ультразвуковых пылеуловителей. С. К.

27891. **О процессе сгущения. Ояма, Ёсино** （連続沈澱濃縮について．大山義年，吉野善彌）, 化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng, 1954, **18**, № 7, 314—322 (япон.; рез. англ.)

Проведено изучение процессов периодич. и непрерывного осаждения суспензий $Mg(OH)_2$ и дициандиамида в отстойниках диам. 1 и 0,5 *м*. Установлено, что подобие периодич. и непрерывного процессов сохраняется до тех пор, пока можно пренебречь восходящим потоком в отстойнике. Зависимость между радиусом отстойника и объемной скоростью слива осветленной жидкости в *м³/час* при крит. нагрузке: $Q = \pi R_f (r_p^2 - r_0^2)$, где r_p — радиус отстойника в *м*, r_0 — радиус, на котором происходит вынос мельчайших частиц твердой фазы на поверхность осветленной жидкости восходящим потоком в *м*, R_f — скорость осаждения в *м/час*. В идеальном случае, когда восходящий поток отсутствует, т. е. $r_0 = r_f$, где r_f — радиус питающей трубы, указанная выше зависимость принимает вид: $Q = \pi R_f (r_0^2 - r_f^2) = AR_f$ (A — поверхность отстойника), что совпадает с ф-лой Ко и Клевангера (Coe H. S. and Clevenger G. H., Trans. Am. Inst. Engs, 1916, № 56, 356—384). Принимая скорость сгущения для периодич. и непрерывного отстаивания равной $d\omega / dt = K(\omega_\infty - \omega)^n$, глубину сгущения можно определить из ур-ния:

$$H = V/A = [1/(24A)] \int_0^{t_u} dt \,/\, \{\omega_\infty - [(\omega_\infty - \omega_i)^{1-n} - kt(1-n)]^{1/(1-n)}\}.$$

Здесь V — объем сгущаемой суспензии в *м³*, ω_∞ — конц-ия суспензии при бесконечно большом времени осаждения в *г* твердого в-ва на 1 *мл* суспензии, ω_i — начальная конц-ия суспензии в *г* твердого в-ва на 1 *мл* суспензии, t_u — время, необходимое для сгущения суспензии до ω_n в 1 часах, k — коэфф. Из опытов с $Mg(OH)_2$ было найдено $n = 2$. В этом случае интегрирование предыдущего ур-ния дает: $H = V/A = [1/(24A)]\{t_u/\omega_u + (1/\omega_\infty^2 k)\ln[1 + (\omega_\infty/\omega_i)Kt_u(\omega_\infty - \omega_i)]\}$. Сравнение значений, полученных из опыта, с вычисленными подтверждает применимость этого ур-ния для практич. расчета глубины отстойника. При $n = 1$ интегрирование того же ур-ния приводит к зависимости: $H = V/A = [1/(24A\omega_\infty k)]\{\lg[\omega_u/(\omega_u - \omega_i)] - \lg[\omega_i/(\omega_\infty - \omega_i)]\}$, которая соответствует ур-нию, полученному Робертсом (Roberts E. J., Mining Engng, 1949, **1**, 61) на основании опытных данных Ко. В. Р.

27892. **Гидроциклон в качестве классификатора в замкнутом цикле размола концентратов. Льюис, Джонсон** (The liquid-solid cyclone as a classifier in the closed-circuit grinding of concentrates. Lewis F. M., Johnson E. C.), Mining Engng, 1954, **6**, № 6, 620—621 (англ.)

При увеличении производительности размольного отделения ф-ки флотационного обогащения медной руды с 900 до 1200 *т/день* установленный в замкнутом цикле вторичного размола гравитационный классификатор оказался недостаточной мощности. Вследствие недостатка площади взамен был установлен горизонтально гидроциклон диам. 610 *мм* с регулируемым отверстием для выхода сгущенного продукта (диам. 90—150 *мм*). Сгущенный продукт подается непосредственно в шаровую мельницу. Работа гидроцик-

лона в качестве классификатора оказалась вполне удовлетворительной, расход энергии на вторичный размол снизился с 1,49 *квт-ч/т* до 0,74 *квт-ч/т*. Для защиты от эрозионного износа внутренняя поверхность гидроциклона полностью гуммирована. При этом срок службы центральной внутренней трубы (вихреприемника) равен 100—150 дней; ввод и конич. часть служат 3 года; нижний выходной клапан не имеет следов износа. Ю. С.

27893. **Сообщения по циклонам. III. Сепарация эмульсий в циклоне. Россюм** (Symposium «Cyclonen». III. Separation of emulsions in a cyclone. Rossum J. J., van), Ingenieur (Utrecht), 1953, **65**, № 40, Ch89—Ch93 (англ.)

Излагается опыт применения гидроциклонов (Г) для разделения эмульсий воды в масле, вязкость которого равна 3 *сст*. Опытная установка состояла из Г, резервуара для эмульсии, в котором она перемешивалась циркуляционным насосом, и насоса для перекачивания эмульсии из резервуара в Г. Качество сепарации оценивалось по степени удаления воды из масла. Эффективность сепарации выражалась величиной α, которая представляет собой отношение кол-ва жидкости, вытекающей из нижней части Г, к кол-ву жидкости, поступающей в Г. Отмечено, что предельная эффективность сепарации эмульсии воды в масле при содержании воды n% соответствует величине $\alpha = n/100$. Одновременно рассматривался коэфф. сепарации, равный абс. величине разности отношений кол-ва каждой фазы, вытекающей из верхней части Г, к кол-ву той же фазы, поступающей в Г. Отмечено, что предельной эффективности сепарации соответствует процесс, когда кол-во воды в жидкости, вытекающей из верхней части Г, равно нулю, а кол-во масла в той же жидкости равно кол-ву масла, поступающего в Г; при этом коэфф. сепарации равен 1. Проведенные опыты показали, что при любых условиях при сепарации масла, содержащего 4% воды, в масле остается не менее 0,5% воды. Указано, что недостаточное разделение воды и масла при сепарации объясняется значительной вязкостью масла. Это положение подтверждено сравнительными результатами сепарации эмульсий воды в трех маслах с вязкостью 3, 11 и 30 *сст*. Сообщение II см. РЖХим, 1955, 5010. Ю. Р.

27894. **Некоторые вопросы фильтрации. Волкман** (Some aspects of filtration. Volckman O. B.), S. Afric. Industr. Chemist, 1955, **9**, № 8, 149—155 (англ.)

Рассмотрены пористость, проницаемость и уд. сопротивление осадков, а также осложнения при фильтрации: забивание пор фильтрующей перегородки и проникновение сквозь них твердых частиц, влияние «фильтрационного эффекта». С. К.

27895. **Фильтры. Чалмерс, Элледж, Портер** (Filters. Chalmers J. M., Elledge L. R., Porter H. F.), Chem. Engng, 1955, **62**, № 6, 191—216 (англ.)

Приведен обзор по теории фильтрации, методике лабор. исследований в области фильтрации, конструкциям фильтров (Ф) и выбору Ф для различных производственных целей. Подробно описано устройство современных непрерывно и периодически действующих Ф, дана их сравнительная характеристика и освещены вопросы техники фильтрации на Ф различных типов. Ю. Р.

27896. **Фильтры, получаемые спеканием металлических порошков. Строение, свойства материалов и возможности применения. Френ, Хотоп, Штемпель** (Filter aus Sintermetallen. Aufbau, Werkstoffeigenschaften und Einsatzmöglichkeiten. Frehn F., Hotop W., Stempel G.), Werkstoffe und Korrosion, 1955, **6**, № 8/9, 385—389 (нем.; рез. англ., франц.)

Для изготовления фильтров применяются порошки с шаровидной формой зерен (для сплавов с относительно низкой т. пл.) или с произвольной формой зерен (для металлов и сплавов с относительно высокой т. пл.), в частности, используются порошки бронзы, хромоникелевой стали и нейзильбера. Величина пор фильтра обусловливается размером зерен. При использовании таких фильтров следует учитывать, что вследствие большой уд. поверхности они имеют повышенную хим. активность по сравнению с металлами и сплавами, из которых они сделаны. Эти фильтры могут быть установлены в аппаратах и трубопроводах путем их запрессовки. Кроме того, фильтры, получаемые спеканием металлич. порошков, могут быть использованы для разделения двух несмешивающихся жидкостей, одна из которых смачивает, а другая не смачивает материал фильтра; для ослабления колебаний давления в манометрах; для равномерного распределения воздуха или газов; для изготовления противопожарных перегородок. В. Р.

27897. **Способ расчета мощности, потребляемой при центрифугировании. Гао Дэ-чжань** (離心分離機所需功率的實用計算法. 高德占), 化學世界, Хуасюэ шицзе, 1954, **9**, № 12, 532—537 (кит.)

На основании материалов книги Знаменского Г. М. «Технологич. оборудование сахарных з-дов», М., Пищепромиздат, 1952, предложен упрощенный способ расчета мощности, потребляемой периодически действующими центрифугами в различные периоды их работы, а также средней мощности, потребляемой этими центрифугами за весь цикл их работы. Приведены следующие ур-ния: $N_p = p\,[q + sG + (1/Z_0)(G_1 + \varepsilon G_2)]$; $N_c = p\,[q + 2sG/3 + 0{,}25G_2/Z_1]$; $N_k = p\,[q + 0{,}6 \cdot s \cdot G]$; $N = a + bG + c \cdot G_1/Z_0 + d \cdot G_2/Z_1$, где N_p, N_c, N_k — мощности соответственно для периодов пуска, работы при полном числе оборотов и остановки центрифуги, *л. с.*; N — средняя мощность для всего цикла центрифуги, *л. с.*; Z_0 — время от начала пуска центрифуги до момента достижения полного числа оборотов ее барабана, сек.; Z_1 — время от начала загрузки суспензии в центрифугу до момента достижения полного числа оборотов слоя жидкости в барабане, сек; G_1 — вес барабана центрифуги, *кг*; G_2 — вес загруженной суспензии, *кг*; $G = G_1 + G_2$; $a, b, c, d, p, q, s, \varepsilon$ — коэфф. Л. Г.

27898. **Смешивание в смесителях-бегунах. Буллок** (Mixing in muller-type mixers. Bullock H. Leslie), Chem. Engng, Progr., 1955, **51**, № 5, 243—248 (англ.)

Приводятся сведения о применении бегунов для смешения. Рассматриваются конструкции бегунов и приводится сравнение бегунов и других смесителей по технико-экономич. показателям. Отмечается, что смешение вязких и липких (влажных) в-в в бегунах нецелесообразно, так как в этом случае не достигается высокая эффективность смешения. Н. К.

27899. **Конструирование центробежных насосов для химической промышленности. Еникке** (Konstruktive Entwicklung der Kreiselpumpe für die Chemische Industrie. Jänicke Hans), Chem.-Ingr-Techn., 1955, **27**, № 5, 269—273 (нем.; рез. англ., франц.)

Анализируется влияние различных факторов (напора, физ. свойств перекачиваемых жидкостей, скорости жидкости, кавитации и т. п.) на работу центробежных насосов. Даются рекомендации по выбору конструкционных материалов для перекачивания агрессивных сред, а также по контролю и эксплуатации насосов. В. Р.

27900. Центробежные насосы для кислот. Вейседер (Pompy odśrodkowe do kwasów. Weissleder Hans), Przegl. mech., 1954, **13**, № 8, 246—249 (польск.)

Описана конструкция центробежных насосов для к-т, указаны применяемые для их изготовления материалы и способы уплотнения. Полностью устойчивыми считают материалы, теряющие в весе 0,1 *г/м²* час. Непригодны материалы с потерей веса >10 *г/м²* час. Рекомендуется применять стальные сплавы с добавкой Cr или Ni. Для H_2SO_4 и HNO_3 применяют сплав с содержанием (в %): C 0,5—0,8 и Si 14,5—16. Металлы можно заменить керамич. и синтетич. материалами, из которых химически и термически стойким (до 200°) является «Gussigurit», состоящий из синтетич. смолы и мелкозернистого графита. С. Я.

27901. Новый тип бессальникового насоса, облегчающего подачу коррозионных жидкостей.— (Eine neuartige Pumpe ohne Stopfbüchse erleichtert die Förderung ätzender Flussigkeiten.—), Das Papier, 1955, **9**, № 9-10, 218—219 (нем.)

Принцип работы центробежного насоса с вертикальным расположением вала состоит в том, что на всасывающей линии имеется особое колесо, при вращении которого получается затвор, образуемый кольцеобразным слоем самой перекачиваемой жидкости; этот слой препятствует как проникновению воздуха в насос, так и просачиванию из него жидкости наружу. Насос создает разряжение во всасывающей линии до 9 *м* вод. ст. и напор до 35 *м* вод. ст. П. Ф.

27902. Теплоотдача естественной конвекцией от воздуха к охлажденному цилиндру. Лемлик, Шарн (Natural convection to cold cylinders. Lemlich Robert, Sharn Charles), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 8, 1547—1550 (англ.)

Исследовано влияние изменения направления теплового потока, профилей т-р и скоростей при нестационарном теплообмене естественной конвекцией между одиночным длинным горизонтально расположенным цилиндром (Ц) и окружающим его воздухом. Опыты проводились с 4 различными медными полированными Ц диаметрами d, равными 25,4; 12,7; 6,3 и 3,2 *мм*, длина каждого Ц $l = 60\ d$. Т-ра Ц определялась медно-константановыми термопарами потенциометрич. методом с точностью до ±0,05°. Нагревание Ц производилось горячей дистилл. водой, охлаждение холодной водой. Разность т-р Δt между Ц и воздухом составляла 0,8—18°, Gr = 3,4—34 000, Nu = 1,3—6,4. Установлено, что при указанных значениях Δt изменение направления теплового потока не влияет на характер зависимости коэфф. теплоотдачи h от Δt; с достаточной точностью можно пользоваться соотношением, которое приведено Мак-Адамсом (McAdams W. H., Heat Transmission. Ed. 3d. New York, McGraw-Hill, 1954, p. 176): $h = K(\Delta t)^{1/4}$, где K — константа, характеризующая данную систему. При больших значениях Δt следует ожидать заметных различий в соотношениях для случаев охлаждения и нагревания Ц, обусловленных существенным различием свойств среды при сильно разнящихся т-рах. Ю. П.

27903. Влияние вибрации на естественный конвективный теплообмен. Лемлик (Effect of vibration on natural convective heat transfer. Lemlich Robert), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 6, 1175—1180 (англ.)

Проведено эксперим. исследование конвективного теплообмена между воздухом и вибрирующими проволоками из нихрома длиной 922 *мм* и диам. 0,64; 1 и 2 *мм* в зависимости от разности т-р между проволокой и воздухом ($\Delta t = 3,9 \div 203°$), амплитуды колебаний ($H = 1,3 \div 5,87$ *мм*), частоты колебаний ($F = 39 \div 122$ сек.$^{-1}$) и направления вибрации — горизонтального или вертикального. Во всех опытах воздух имел комнатную т-ру. Полученные значения коэфф. теплоотдачи α (*кал / м²час град*) отнесены к середине проволоки. Условия опытов воспроизводят условия процесса теплоотдачи от вибрирующего горизонтального цилиндра (малые значения H); влияние лучистого теплообмена пренебрежимо мало. Установлено, что α возрастает с увеличением H и F; влияние этих факторов уменьшается с увеличением Δt, что объясняется уменьшением относительного влияния турбулизации пограничного слоя за счет вибрации по сравнению с турбулизацией, вызываемой естественной конвекцией. При больших H наблюдалось даже уменьшение α с увеличением Δt. Влияние F на α возрастает с увеличением H; направление вибрации не оказывает влияния. Для $\alpha / \alpha' - 1 > 0,1$ предложено ур-ние: $\alpha / \alpha' = 0,75 + 0,0031 \times \mathrm{Re}^{2,05} (\beta \Delta t)^{0,33} / \mathrm{Gr}^{0,41}$, где α' — коэфф. теплоотдачи от неподвижной проволоки при одинаковом значении $\mathrm{Pr} \times \mathrm{Gr}$, $\mathrm{Re} = D\bar{v}\rho / \mu$ — вибрационный критерий Рейнольдса, Gr — критерий Грасгофа, Pr — критерий Прандтля, β — температурный коэфф. объемного расширения, D — диаметр проволоки (*мм*), $\bar{v} = 2HF$ — средняя скорость (*м/сек*), ρ — уд. вес (*кг/м³*), μ — вязкость (*кг / мсек*). Среднее отклонение величины $\alpha / \alpha' - 1$ составляет ± 13%. На основании обработки опытных данных предложено ур-ние для приближенного определения α от вибрирующего горизонтального цилиндра: $\mathrm{Nu} = [0,75 + 0,0022\,\mathrm{Re}^{2,05} (\beta \Delta t)^{0,33} / (\mathrm{Pr}^{-1,54} \mathrm{Gr}^{-0,41})] \times [0,63 + 0,35 (\mathrm{Gr} \times \mathrm{Pr})^{0,17}]^2$, где Nu — критерий Нуссельта. За счет вибрации α может возрастать более, чем в 4 раза. В. К.

27904. Теплоотдача от газа, заключенного между параллельными плоскими поверхностями, к этим поверхностям. Прайс, Смит (Heat transfer from a gas between parallel planes to its surroundings. Price P. H., Smith D.), Fuel, 1954, **33**, № 3, 302—310 (англ.)

Рассмотрена теплоотдача излучением от несветящегося пламени к параллельным плоским поверхностям, одна из которых представляет стенку из огнеупорного материала, а другая — нагреваемый металл. Предполагается, что теплопотери в окружающую среду через стенку из огнеупорного материала практически отсутствуют. Сопоставлены два решения, выполненные: 1) в предположении, что несветящееся пламя может рассматриваться как серое тело, которое характеризуется непрерывными спектрами излучения и поглощения; 2) с учетом реальных свойств несветящегося пламени, излучающего и поглощающего в определенных диапазонах длин волн. Анализ результатов приводит к следующим выводам: 1) т-ра стенки из огнеупорного материала довольно близко совпадает при расчете по обоим методам, однако это различие может оказаться существенным при определении тепловой радиации с поверхности стенки; 2) кол-ва тепла, передаваемого к нагреваемому металлу, сильно разнятся при расчете по указанным методам; поэтому следует пользоваться ур-нием, которое получено авторами с учетом характера излучения реальных газов. Ю. П.

27905. Поглощательная способность пылевоздушного потока. Блох А. Г., Носовицкий А. И., Теплоэнергетика, 1955, № 8, 23—26

Теплопоглощательная способность воздушного потока, несущего угольную пыль, изучалась в установке, состоящей из трубы диам. 180 *мм* и длиной 1500 *мм* при средней скорости потока 11,6 *м / сек*. Т-ра источников излучения $t = 400 - 1200°$, конц-ия пыли $\mu = 15$—

—250 *г/м*³, средний диаметр частиц пыли $d = 3{,}5$—30,6 μ. Энергия излучения измерялась радиометром. Результаты опытов представлены в координатах a (коэфф. поглощения) — μl (где l — длина пути луча в мутной среде) для различных t и d. Установлено, что $a = 1 - e^{-kF\mu l}$, где $k = A(d/\lambda_0)^p$ — коэфф. ослабления луча, λ_0 — длина волны, при которой излучение абсолютно черного тела достигает своего максим. значения, A и p — постоянные, F — средняя уд. поверхность пыли. Показано, что $kF = \ln(1-a)/(\mu l)$ для всех фракционных составов пыли при заданных t черного излучателя. Зависимость эффективного ослабления от т-ры (при замене λ_0 на T) выражается ур-нием: $kF = 0{,}42A\gamma^{-1}(T/d^2)^{1/3}$ (γ — уд. вес пыли), которое может быть рекомендовано для оценки поглощательной способности пылевоздушного потока. Н. К.

27906. Теплопередача в слое зернистого катализатора. Маэда, Кавадзоэ (環状充塡層等複雑な型式における傳熱について．前田四郎，川添健次郎), 化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng (Tokyo), 1954, 18, № 6, 279—288 (япон.; рез. англ.)

Исследован теплообмен между газом, движущимся сквозь зернистый слой, и стенкой теплообменных аппаратов (ТА) различных типов: канального с подводом тепла через наружную и внутреннюю стенки; с наружной засыпкой катализатора и внутренним подогревом. Выведены ф-лы изменения т-ры по оси ТА. Сопоставлены максим. температурные градиенты в ТА канального типа с внутренним подогревом и ТА цилиндрич. формы; изучены факторы, влияющие на величину градиентов. Эксперим. исследование теплопередачи в ТА канального типа подтвердило теоретич. выводы. Даны ф-лы для вычисления эффективного коэфф. теплоотдачи, аналогичные ф-лам для ТА цилиндрич. формы. Э. Н.

27907. Нестационарная теплопередача при периодическом адиабатическом сжатии турбулентного газа. Эльзер (Instationäre Wärmeübertragung bei periodisch adiabater Verdichtung turbulenter Gase. Elser K.), Forsch. Geb. Ingenieurwesens, 1955, **B21**, № 3, 65—74 (нем.)

Приводится теоретич. вывод дифференциального ур-ния температурного поля адиабатически сжимаемого в цилиндре газа. Определен коэфф. теплоотдачи и интенсивность теплового потока у поверхности цилиндра. Данные теоретич. расчетов сопоставлены с экспериментами, проведенными на цилиндре двигателя внутреннего сгорания. Э. Н.

27908. Номограммы для расчета теплопередачи. Гранет (Heat transfer performance curves. Granet Irving), Chem. Engng, 1955, **62**, № 3, 187—190 (англ.)

Для случаев прямотока и противотока построены номограммы, позволяющие определять требующуюся поверхность теплопередачи, влияние загрязнений, т-ру теплообменивающихся жидкостей на выходе из теплообменника и др. Сделаны следующие допущения: 1) общий коэфф. теплопередачи постоянен по всей длине канала; 2) весовой расход жидкости неизменен; 3) уд. теплоемкость постоянна по длине канала; 4) не происходит фазовых превращений (напр., испарения или конденсации); 5) теплопотери не учитываются. Использовано понятие термич. к. п. д. теплообменника, который выражается ф-лой: термич. к. п. д. $= (T_1 - T_2)/(T_1 - t_1)$, где T_1 и T_2 — т-ры горячей жидкости на входе и выходе из теплообменника, t_1 — т-ра холодной жидкости на входе. Термич. к. п. д. представляет собой отношение действительного перепада т-р в теплообменнике к теоретически максим. Номограмма для прямотока охватывает значения: термич. к. п. д. = 0—0,8; $UA/WC = 0 \div 3{,}0$ (U — общий коэфф. теплопередачи, отнесенный к наружной поверхности A, W — весовой поток горячей жидкости и C — уд. теплоемкость горячей жидкости); $WC/wc = 0{,}1$—10 (w — весовой поток и c — уд. теплоемкость холодной жидкости). Номограмма для противотока охватывает значения термич. к. п. д. = 0,1—0,95; $UA/WC = 0$—4,4 и $WC/wc = 0$—1,5. Ю. П.

27909. Расчет теплообмена при применении рециркуляции. Рукенштейн (Calculul schimbului de căldura în cazul recirculării. Ruckenstein E.), Rev. chim., 1955, **6**, № 5, 242—245 (рум.; рез. русс.)

Выведены расчетные ф-лы теплообмена для случая, когда жидкость из реактора поступает в выносной теплообменник, где происходит обмен тепла с теплоносителем, обладающим постоянной т-рой. Из теплообменника жидкость вновь поступает в реактор; поверхность теплообмена в такой схеме не лимитируется размерами реактора, как это имеет место при устройстве в нем змеевика или рубашки. Я. М.

27910. Распространение тепла в органических материалах при высокоинтенсивном тепловом облучении. Хоттел, Вильямс (Transient heat flow in organic materials exposed to high intensity thermal radiation. Hottel Hoyt C., Williams Curtis C., III), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 6, 1136—1143 (англ.)

Исследовалось распространение тепла в слое органич. в-ва при большой интенсивности теплового излучения порядка 6 *кал/см² сек*. Выведены ур-ния распределения т-ры в толще слоя; теоретич. данные удовлетворительно совпадают с опытными. Дано описание установки и методики эксперимента, выполненного с образцами из пластмассы и дерева. Результаты исследований позволяют определить степень разрушения материала и глубину обугливания при кратковременном высокоинтенсивном тепловом облучении. Э. Н.

27911. Высокочастотный нагрев изоляционных материалов в слоях большой толщины. Шиморда (Vysokofrekvenční ohřev nevodivých materiálů ve vrstvách velké tloušt'ky. Šimorda J.), Chem. průmysl., 1955, 5, № 9, 384—386 (чеш.)

Рассмотрена эффективность применения ВЧ-нагрева при изготовлении многослойных изоляционных материалов значительной толщины. Е. С.

27912. Номограммы и формулы для расчета теплообмена в шахтных печах. Китаев Б. И., Ярошенко Ю. Г., Тр. Уральского политехн. ин-та, 1955, сб. 53, 56—60

27913. О теплопередаче в пенном аппарате. Сообщение II. Мухленов И. П., Тумаркина Е. С., Ж. прикл. химии, 1955, **28**, № 4, 345—352

Изучено влияние на процесс теплопередачи в пенном аппарате высоты исходного слоя жидкости на решетке (h_0, *мм*), интенсивности жидкостного потока (i, *м³/м час*) и высоты пены (H, *м*). Установлено, что интенсивность и полнота передачи тепла в подвижной пене возрастают с увеличением h_0; коэфф. теплопередачи K_T (*ккал/м² час град*) связан с h_0 эмпирич. зависимостью: $K_T = a + bh_0$, где a и b — опытные коэфф., значения которых приводятся для $h_0 = 15$—40 *мм* и скорости газа $w = 1{,}5$—3 *м/сек*. Тепловой к. п. д. (η) полки пенного аппарата определяется ф-лой: $\eta = 59 + h_0$. Величина K_T прямо пропорциональна H (при $H = 80$—400 *мм*); зависимость η от H определяется ф-лой: $\eta = a'H^n + b'$, где a', b' и n даны для $w = 1{,}5$—3,5 *м/сек*. Величина η зависит также от i по ур-нию $\eta = 59 + 0{,}4h_n + 3\sqrt[3]{i^2}$, где h_n (*мм*) равно высоте слив-

ного порога. Сообщение I см. РЖХим, 1955, 33619.
Ю. П.

27914. Экранирующие. теплообменники. Мазуров (Schimbatori de caldura tip ecran. Mazurov D. I.), Bul. docum. Mater. de constr., 1954, № 12, 3—8 (рум.)

Перевод. См. РЖХим, 1955, 28090.

27915. Расчет градирен для охлаждения газа. I. II. Брас (Design gascooling towers. I. II. Bras H. P.), Chem. Engng, 1954, **61**, № 12, 191—194; 62, № 1, 195—198 (англ.)

При расчете башенных холодильников, в которых горячие газы контактируют с охлаждающей жидкостью (обычно водой), определение движущей силы процессов тепло- и массообмена как среднелогарифмич. из конечных ее значений приводит к грубым ошибкам в тех случаях, когда происходит значительное изменение влагосодержания газа в холодильнике. Излагается графо-аналитич. метод определения движущей силы в ряде промежуточных по высоте точек, основанный на соотношениях, полученных автором ранее (см. РЖХим, 1954, 14053; 1955, 10929). Внесены коррективы, учитывающие физич. тепло, переносимое диффундирующими парами. Предполагается, что поверхности тепло- и массообмена одинаковы (башни с разбрызгиванием жидкости или с полностью смоченной насадкой). Метод является общим для всех процессов, характеризующихся одновременным тепло- и массообменом (охлаждение газов при контакте с жидкостями, увлажнение и осушка газов, сушка и т. п.). Дан расчетный пример, иллюстрирующий метод.
Ю. П.

27916. Расчет и экономичный выбор градирен. I. Кеннеди, Марджен (Economic design and selection of cooling towers — I. Kennedy Geoffrey F., Margen P. H.), Combustion, 1955, **27**, № 2, 34—38 (англ.)

При выборе или расчете градирен (Г) с естественной или принудительной циркуляцией воздуха необходимо обеспечить оптимальное соотношение между сопротивлением и теплоотдачей. В результате интегрирования дифференциального ур-ния, характеризующего теплообмен при непосредственном контакте воздуха и воды, получены следующие соотношения: 1) для Г с принудительной циркуляцией: $h_m - h_1 = Cy_M q p^{-1/3}$ (1); 2) для Г с естественной циркуляцией $h_m - h_1 = Cy_N \times q^{2/3} H^{-1/3}$ (2). Здесь: h_m *ккал/кг* сухого воздуха — теплосодержание насыщ. воздуха при средней т-ре воды в Г; h_1 *ккал/кг* сухого воздуха — теплосодержание влажного воздуха на входе в Г; q *ккал/м² сек* — уд. тепловая нагрузка, отнесенная к единице площади поперечного сечения насадочной части Г; p *кгм/сек м²* — мощность, расходуемая на циркуляцию воздуха; H — высота Г в *м*; y_M или y_N — атмосферный коэфф., значение которого определяется по графикам; C — характеристика Г, определяемая выражением: $C = (F + fs)^{1/3} \times (1/sk + 1/2)$ (3). Значение C определяется конструкцией Г; в ур-нии (3): F — сопротивление Г воздушному потоку (потери напора в *м*, отнесенные к $G^2/2g\rho^2$, где G *кг/м² сек* — удельный расход сухого воздуха; ρ *кг* сухого воздуха на 1 *м³* влажного воздуха — уд. вес воздуха и $g = 9{,}81$ *м/сек²*); f — фактор трения для насадки (потери напора в *м*, отнесенные к $sG^2/2g\rho^2$); s — поверхность насадки на единицу площади поперечного сечения Г; k — коэфф. теплоотдачи для насадки (коэфф. массоотдачи, отнесенный к G). Для Г с насадками, по которым вода стекает в виде пленки, справедливо соотношение $250f = (250k)^3$ (4), полученное на основании обработки значительного эксперим. материала. По ур-ниям (1)—(4) составлена номограмма, позволяющая установить оптимальное соотношение между f и k для группы насадок (решетки с различным расположением элементов, вертикальные гофрированные листы и др.) по заданным s и F. Эта же номограмма позволяет определять оптимальную величину s при заданном F и известных расходных коэфф., характеризующих стоимость эксплуатации Г. Пользование номограммой показано на примерах.
Ю. П.

27917. О степени термодинамического совершенства теплоэнергетических и холодильных установок. Мартыновский В., Мельцер Л., Холодильн. техника, 1955, № 1, 42—44

Даны замечания в связи со статьей Д. П. Гохштейна (РЖХим, 1954, 50988), применившего разработанный им энтропийный метод учета энергетич. потерь к холодильным установкам. Показано, что так называемый «метод потоков» является более общим и позволяет анализировать процессы, в которых участвуют потоки в-ва, обладающего работоспособностью (а не только происходят энергетич. превращения). Намечены пути исследования связи между общей степенью термодинамич. совершенства установки и совершенством отдельных ее узлов.
Ю. П.

27918. Насосные аммиачные схемы для крупных холодильников. Сысоев Л., Холодильн. техника, 1955, № 1, 7—12

Высказан ряд замечаний по поводу предложенных схем непосредственного испарения аммиака для холодильников (РЖХим, 1955, 17936, 17937, 17938). Описана насосная аммиачная схема ленинградских портовых холодильников. Сделаны некоторые рекомендации для рационального построения насосной схемы.
Ю. П.

27919. Интенсификация аммиачной теплообменной аппаратуры. Вейнберг Б., Холодильн. техника, 1955, № 2, 39—41

Произведен анализ условий теплопередачи в конденсаторах и испарителях аммиачных холодильных машин. Показано, что уменьшение термич. сопротивления и резкое повышение коэфф. теплопередачи достигается применением оребренных труб на стороне NH_3 в испарителях и в конденсаторах. Для элементного 14-трубного конденсатора показано, что теплосъем при гладких трубах составляет 4500 *ккал/м² час*, а при оребренных накаткой трубах он повышается при отношениях поверхностей 2,5; 3,0 и 3,5 соответственно на 52,5%, 66,7% и 79%. При применении оребренных труб, помимо экономии труб, снижаются также размеры кожухов и трубных решеток.
Г. Р.

27920. Пароэжекционные холодильные установки. Бетс (Steam jet refrigeration. Betts G. G.), Trans. Instn Chem. Engrs, 1955, **33**, № 1, 27—44 (англ.)

Рассмотрены отличительные особенности пароэжекционных холодильных установок (ПЭУ). В США строятся ПЭУ с холодопроизводительностью (60—3600)·10³ *ккал/час*; они широко используются для кондиционирования воздуха на кораблях и в некоторых отраслях пром-сти. Изложена теория работы эжектора, выведены ур-ния для определения его производительности, приведены графич. характеристики. Рассмотрено влияние основных факторов на работу ПЭУ: давления и состояния пара, производительности эжекторов, условий работы конденсаторов, испарителя, насосов. Произведен техно-экономич. анализ работы ПЭУ.
Ю. П.

27921. О причинах неустойчивой работы пароводяных эжекторных холодильных машин. Шумелишский М., Холодильн. техника, 1955, № 3, 22—28

Переход эжектора пароводяных холодильных машин (ЭПХ) в зону неустойчивой работы с резким умень-

шением производительности (срыв эжектора) происходит при превышении допустимой степени сжатия. Рассмотрены основные факторы, определяющие устойчивую работу ЭПХ: давление и расход рабочего пара (при сухости ⩾0,94), давление конденсации. Указано, что повышение т-ры охлаждающей воды на 1° приводит к возрастанию степени сжатия на 7—10%. Кратность охлаждения в конденсаторах ЭПХ должна составлять 100—150, для их эффективной работы требуется тщательная откачка воздуха. А. Р.

27922. **Новые данные о термодинамических свойствах фреона-12. Мак-Харнесс, Эйсман, Мартин** (The new thermodynamic properties of «Freon — 12». McHarness R. C., Eiseman B. J., Jr, Martin J. J.), Refrig. Engng, 1955, **63**, № 9, 31—44 (англ.)

Обзор новейших исследований термодинамич. свойств дифтордихлорметана (фреона-12) в области т-р от —100 до +210° и давл. 0,074—140 *ата*. Приведено ур-ние состояния, зависимости давления насыщ. паров, теплоемкости и плотностей жидкости и пара от т-ры, критич. константы фреона-12. Результаты вычисления этих параметров приведены в таблицах. Построены уточненные диаграммы состояния фреона-12 (давление — энтальпия, энтропия — энтальпия). А. Р.

27923. **Эвтектические рассолы и возможности их применения. Вернер** (Der Mechanismus eutektischer Solen und deren Anwendungsmöglichkeiten im Kühlgüterverkehr. Werner F.), Kälte, 1955, **8**, № 7, 243—245 (нем.)

Краткий обзор методов охлаждения, применяемых на транспорте; описаны свойства эвтектич. рассолов, их составление, преимущества и недостатки. В. Р.

27924. **Центробежный компрессор. Бруке** (Le compresseur centrifuge. Brouquet Paul), Rev. prat. froid, 1953, **8**, № 8, 15—19 (франц.)

Применение центробежных компрессоров в холодильной технике. Э. К.

27925. **Аммиачные центробежные насосы. Яковлев П. В.** В сб.: Холодильн. техника, М., Госторгиздат, 1955, 117—124

Даны результаты испытаний аммиачного центробежного насоса, предназначенного для установки, работающей по схеме непосредственного испарения с принудительной циркуляцией аммиака. Р. Т.

27926. **Коммуникация холодильных установок.**— (Liquid and suction lines.—), Refrig. Serv. and Contract., 1955, **23**, № 10, 45—47, 50—52, 54, 56 (англ.)

Жидкий фреон-12, подводимый к дроссельному вентилю, должен быть переохлажден, так как в противном случае через вентиль проходит паро-жидкостная смесь, что уменьшает его пропускную способность и нарушает нормальный режим работы установки. Основной причиной частичного испарения жидкости на пути к дроссельному вентилю являются сопротивления трубопровода, которые приводят к снижению давления. Особенно опасно указанное явление в системах с несколькими испарителями, питаемыми от общей магистрали и расположенными на различных уровнях. Рассмотрены схемы питания таких испарителей. Во всасывающих линиях фреоновых компрессоров должна быть достаточно высокая скорость паров, исключающая возможность сепарации и отложений масла: в вертикальных трубах ~450 *м/мин*, в горизонтальных ~225 *м/мин*. Даны схемы отсоса паров хладоагента из параллельно работающих испарителей, установленных на различных уровнях. Ю. П.

27927. **О расчетных коэффициентах теплопроводности материалов, применяемых для изоляции холодильников. Пирог П.,** Мясная индустрия СССР, 1955, № 5, 28—30

Увлажнение термоизоляционных материалов в стенах холодильников приводит к увеличению коэфф. теплопроводности λ в 2—2,5 раза и быстрому разрушению их. Предлагается способ наклейки изоляции из пенобетонных блоков с помощью нефтебитума марки 4, имеющего т-ру размягчения ⩾70° и обеспечивающего хорошую парозащиту ограждающих конструкций холодильных камер. Перед наклейкой пенобетонных блоков кирпичные стены прокрашиваются два раза горячим нефтебитумом (при т-ре ⩾160°). Блоки приклеиваемой стороной опускают в ванну с битумом и монтируют на стене; общая толщина слоя битума при этом составляет 5—6 *см*. Предлагаемый способ наклейки теплоизоляции позволяет принимать для пенобетона марки 400 λ = 0,11 *ккал/м·час град*. А. Р.

27928. **Пленочное кипение в потоке переохлажденной жидкости. Мотт** (Film boiling of flowing subcooled liquids (Thesis). Motte Eugene Izoard), U. S. Atomic Energy Comm. Repts, 1954, UCRL-2511, 1—139 (англ.)

27929. **Изучение фонтанирования капель при помощи киносъемки. Глейм В. Г.,** Тр. Новочеркас. политехн. ин-та, 1955, **25**, 173—177

Изучался с помощью киносъемки механизм разрыва пузырьков и проникновения капельной влаги из пузырьков в паровое пространство над кипящей жидкостью. Приведены снимки фонтанирования капель жидкости в момент разрыва пузырьков как при холодном кипении, т. е. барботаже воздуха через жидкость, так и при подлинном кипении. Результаты киносъемки подтверждают представление о генерации капель путем фонтанирования жидкости на месте разорвавшихся пузырьков и возможность, в связи с этим, организации на поверхности испарения пенной «защиты», снимающей капельный унос. А. М.

27930. **Слышимость кипения. Уэстуотер, Лауэри, Прамук** (Sound of boiling. Westwater J. W., Lowery A. J., Jr, Pramuk F. S.), Science, 1955, **122**, № 3164, 332—333 (англ.)

По слышимости процесса кипения жидкостей иногда судят о работе выпарных и кипятильных аппаратов, ошибочно считая, что чем громче звуки при кипении, тем интенсивнее протекает процесс. Специально поставленными лабор. опытами исследовались звуки при ядерном, переходном и пленочном режимах кипения. Опыты проводились с метанолом, кипевшим при атмосферном давлении в прозрачном сосуде емк. 4,5 *л*, снабженном горизонтальным нагревателем байонетного типа. Изучение велось с помощью фотосъемки (с экспозицией 10^{-6} сек.) и киносъемки (4000 кадров в 1 секунду). Измерялись скорость передачи тепла от трубки к метанолу, общая разность т-р, интенсивность и частота звука. Опытами найдено, что при ядерном кипении увеличение разности т-р сопровождается повышением интенсивности звука. Ядерное кипение прекращалось при разности т-р ~47°, и наступал переходный режим, продолжавшийся до разности т-р ~72°. При переходном кипении пузырьки пара образуются пульсационно и беспорядочно в разных местах поверхности горячей трубки. По мере приближения к пленочному кипению звук усиливается, но поток тепла уменьшается. При пленочном кипении звук становится однотонным. При этом горячая трубка покрыта сплошной пленкой пара, и контакт между стенкой трубки и жидкостью полностью прекращается. Передача тепла происходит очень слабо. Тренированное ухо может отличить по звуку ядерное кипение от пленочного, но переходный режим кипения различить трудно. Ю. С.

27931. **Выделение растворителя методом вымораживания. Карран** (Is the freezing method the best?

Curran Henry M.), Refrig. Engng, 1955, **63**, № 9, 45—56 (англ.)

Вымораживание (В) р-рителя преследует те же цели, что и выпарка, в частности оно применяется для опреснения морской воды. Преимуществами В являются: 1) меньшая коррозия и загрязнение аппаратуры, так как процесс протекает при низких т-рах; 2) теплота плавления в несколько раз меньше теплоты испарения, что позволяет осуществлять процесс с меньшими энергетич. затратами. Недостатком В является образование льда в непосредственном контакте с маточным р-ром, вследствие чего лед частично загрязняется р-ром и не может быть целиком использован для получения чистой жидкости. Процесс В состоит из двух операций: образования льда и удаления маточного р-ра. Практич. интерес представляет процесс быстрого замораживания, в результате которого р-р образует в слое льда межкристаллич. включения, связанные между собою капиллярными каналами. При центрифугировании массы льда основное кол-во р-ра легко удаляется, однако в мелких полостях р-р задерживается; для его удаления необходимо сообщить массе льда некоторое кол-во тепла: кромки кристаллов льда, соприкасающиеся с жидкостными включениями, расплавляются в первую очередь, освобождая каналы для удаления р-ра под действием центробежной силы. При таком методе получают три фракции: 1) конц. маточный р-р; 2) разб. р-р, который может быть направлен на повторное извлечение р-рителя; 3) лед, после плавления которого получают чистую жидкость. Описан аппарат, примененный для исследования процесса В, в котором совмещены охлаждающая камера и центрифуга. Лед образуется на наружной поверхности цилиндра диам. 200 *мм* в виде сплошного слоя толщиной 10 *мм*. Изучено образование льда в различных условиях: изменялись скорость вращения ротора, конц-ия исходного р-ра, время замораживания и центрифугирования. Целесообразно проводить процесс в одной ступени. Рассмотрены предшествующие работы в области В. Библ. 9 назв. Ю. П.

27932. Тепло- и массообмен при реакции, скорость которой определяется скоростью диффузии. Часть II. Саттерфилд, Резник (Simultaneous heat and mass transfer in a diffusion-controlled chemical reaction. Part II. Satterfield Charles N., Resnick Hyman), Chem. Engng Progr., 1954, **50**, № 10, 504—510 (англ.)

Исследовано каталитич. разложение паров H_2O_2 в стеклянных трубках диам. 4,7; 4,8 и 7,5 *см* и высотой 2,35 *см*. В качестве катализатора использовались полированные металлич. шарики диам. 5 *мм*. При исследовании изменялись конц-ия H_2O_2 в пределах 5÷24 вес. %, критерий Рейнольдса $N_{Re}=22\div161$ (в трубках диам. 4,7 и 4,8 *см*) и $N_{Re}=15\div60$ (в трубке диам. 7,5 *см*). Т-ра на поверхности катализатора изменялась от 210 до 480°. На основании опытных данных были найдены безразмерные факторы тепло- и массопередачи j_H и j_D, ри этом: $j_H = 0{,}992\,(N_{Re})^{-0,34}$, а $j_D = 0{,}667\,(N_{Re})^{-0,34}$, где N_{Re} — критерий Рейнольдса в слое катализатора для газа, содержащего H_2O_2. Отношение $j_H : j_D$ для всех опытов практич. не изменялось и было равно 1,37. Указывается на связь местных перегревов с различной активностью катализатора. Часть I см. РЖХим, 1955, 22895. С. К.

27933. Диффузия в пористых катализаторах и адсорбентах. Хогсхаген (Diffusion in porous catalysts and adsorbents. Hoogschagen Jan), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 5, 906—913 (англ.)

Исследована скорость диффузии газа в порах катализаторов. Производились измерения кол-в O_2, диффундирующего из воздуха через таблетку исследуемого материала в замкнутый объем, где он поглощается восстановленной окисью Cu при 400°. Определялись: относительный коэфф. диффузии $\delta=D_{эфф}/D_{газ}$, где $D_{эфф}$ и $D_{газ}$ — коэфф. диффузии в пористом материале и в свободном объеме газа, а также лабиринтный фактор $\chi=\delta/\varepsilon$, где ε — пористость. Исследованию подвергнуты: катализатор процесса конверсии водяного газа (Fe_2O_3 + 7% Cr_2O) до и после восстановления, восстановленные катализаторы процесса синтеза NH_3 (Fe_2O_3 + 4,3% MgO + 0,55% SiO_2, Fe_3O_4 + 2,9% Al_2O_3 + + 1,44% K_2O), карбонил Fe и карборундовый порошок с диаметром частиц от 100 до 210 μ. На основе найденных значений δ, ε и χ, приведенных в таблице, рассчитаны и сопоставлены с действительными значениями эффективности исследованных пористых материалов; рассмотрены р-ции синтеза NH_3 при атмосферном давлении и конверсия водяного газа. А. Р.

27934. Проектирование ректификационных колонн. 3. Расчет исчерпывающей колонны для разделения четырехкомпонентной смеси. 4. Исчерпывание и ректификация многокомпонентных смесей. 5,6. Ректификация трехкомпонентных смесей. 7, 8, 9. Ректификация четырехкомпонентных смесей. Уайт (To help you design fractionators. No. 3. Stripping of quaternary mixtures. No. 4. Stripping and rectifying of multicomponent systems. No. 5, No. 6. Distillation of ternary mixtures. No. 7, No 8, No 9. Distillation of quaternary mixtures. White Robert R.), Petrol. Process., 1953, **8**, № 5, 704—709; № 6, 892—896; № 7, 1026—1031; № 8, 1174—1179; № 9, 1336—1339; № 10, 1533—1536, № 11, 1705—1707 (англ.)

3. Дан графич. метод расчета исчерпывающей колонны для разделения четырехкомпонентной смеси. Приведен числовой пример расчета.

4. Рассматривается расчет ректификации четырехкомпонентной смеси, поступающей в колонну в виде насыщ. пара; для пяти различных содержаний наиболее летучего компонента в дистиллате определены расчетным методом значения миним. флегмового числа, состав дистиллата и состав в зоне постоянных конц-ий. Дано развитие метода применительно к ректификации смесей с любым числом компонентов, выполнено числовое решение для пятикомпонентной смеси. Отмечены изменения, обусловленные вводом питания в виде перегретого пара, паро-жидкостной смеси и некипящей жидкости.

5. Изложен графо-аналитич. метод расчета ректификации трехкомпонентных смесей в колонне, состоящей из исчерпывающей и укрепляющей секций. Рассматривается разделение, при котором дистиллат и нижний продукт содержат все три компонента; в начале расчета задаются содержанием наиболее летучего компонента в нижнем продукте и наименее летучего в дистиллате. Метод основывается на выводах и соотношениях, полученных автором ранее (Petrol. Process., 1946, **1**, 151). Приведены числовые примеры.

6. Распространение графо-аналитического метода расчета ректификации трехкомпонентных смесей на случай разделения, в котором дистиллат или нижний продукт содержат лишь два компонента смеси, а второй продукт — все три компонента. Рассмотрены условия ректификации в полной колонне, включающей исчерпывающую и укрепляющую секции.

7. Рассматривается случай ректификации четырехкомпонентной смеси в колонне, имеющей исчерпывающую и укрепляющую секции, с получением дистиллата и кубового остатка, каждый из которых содержит все 4 компонента исходной смеси. В качестве примера

взята смесь с содержанием 0,25 мол. доли каждого из компонентов, характеризующихся относительной летучестью 3,375; 2,25; 1,50 и 1,0. Содержание наименее летучего компонента в дистиллате и наиболее летучего компонента в кубовом остатке составляет 0,01 мол. доли. Выявлено распределение компонентов между дистиллатом и кубовым остатком в условиях полного возврата флегмы; определено миним. значение флегмового числа. Результаты иллюстрированы в пространственной диаграмме.

8. Расчетный пример разделения четырехкомпонентной смеси, содержащей 25 мол.% каждого из компонентов с относительной летучестью 3,375; 2,25; 1,50 и 1,00. Жидкая смесь поступает в колонну при т-ре кипения. Содержание наименее летучего компонента в дистиллате 1 мол.%. Выполнен ряд расчетов, выявляющих влияние флегмового числа и задаваемого содержания наименее летучего компонента в кубовом продукте на состав дистиллата. Расчеты иллюстрируются пространственными диаграммами.

9. Приведен расчетный пример разделения четырехкомпонентной смеси такого же состава при другом способе определения составов продуктов разделения. Вычислялись состав дистиллата и требующееся для разделения число теоретич. тарелок в зависимости от флегмового числа и выбранного для нижнего продукта содержания наименее летучего компонента. Расчеты иллюстрируются пространственными диаграммами. Сообщение 2 см. РЖХим, 1955, 54162. Ю. П.

27935. **О фракционировании многокомпонентных и сложных смесей в идеальном каскаде при стационарных условиях. Часть 2. Вычисление минимального флегмового числа. Акривос, Амундсон** (On the steady state fractionation of multicomponent and complex mixtures in an ideal cascade. Part 2.— The calculation of the minimum reflux ratio. Acrivos Andreas, Amundson Neal R.), Chem. Engng Sci., 1955, 4, № 2, 68—74 (англ.)

Дано решение задачи расчетного определения миним. флегмового числа при ректификации многокомпонентных смесей в идеальном каскаде. Выведенные ур-ния дают возможность определить также составы продуктов разделения. Часть 1 см. РЖХим, 1955, 54160. Ю. П.

27936. **О фракционировании многокомпонентных и сложных смесей в идеальном каскаде при стационарных условиях. Часть 3. Анализ метода расчета. Акривос, Амундсон** (On the steady state fractionation of multicomponent and complex mixtures in an ideal cascade. Part 3. Discussion of the numerical method of calculation. Acrivos Andreas, Amundson Neal R.), Chem. Engng Sci., 1955, 4, № 3, 141—148 (англ.)

Обобщены и приведены к виду, удобному для практич. применения, ур-ния для расчета ректификации многокомпонентных смесей. Приведен пример расчета. Ю. П.

27937. **Ректификация летучих составляющих спиртовых смесей и спирта-сырца. II. Физические свойства компонентов. Штаге, Фальдикс, Курт, Мюллер** (Destillative Trennbarkeit der flüchtigen Inhaltsstoffe alkoholischer Maischen und Rohspirte. II. Die physikalischen Daten der flüchtigen Inhaltsstoffe alkoholischer Maischen und Rohspirte. Stage H., Faldix P., Kurth W., Müller E.), Chem. Technik, 1954, 6, № 3, 132—138 (нем.)

Приведены данные по уд. весу, коэфф. преломления, теплоемкости, теплоте испарения, вязкости и поверхностному натяжению при различных т-рах для H_2O, NH_3, H_2S, CO_2, спиртов, альдегидов, кетонов, к-т, эфиров и меркаптанов. Сообщение I см. РЖХим, 1955, 57389. В. Ж.

27938. **Регулирование работы дистилляционной колонны. Лефковиц, Уолш** (Optimizing control of a distillation column. Lefkowitz Irving, Walsh Thomas J.), ISA Journal, 1955, 2, № 1, 7—11 (англ.)

Сопоставлены системы автоматич. регулирования работы ректификационной колонны непрерывного действия. Показано, что применение счетной машины в качестве источника импульсов, сообщаемых исполнительным регулирующим органам, обеспечивает наиболее эффективные условия работы колонны. Рассмотрены условия и методы составления программы операций счетной машины. Ю. П.

27939. **О механизме абсорбционных процессов. Кишиневский М. Х., Мочалова Л. А.**, Уч. зап. Кишиневск. ун-та, 1954, 14, 31—36

В противовес распространенной пленочной теории Льюиса и Уитмана авторы рассматривают абсорбцию как квазистационарный процесс, при котором происходит периодич. обновление поверхности. Вследствие этого вместо коэфф. молекулярной диффузии D в расчетах используется эффективный коэфф. D_m, определяемый турбулентной и молекулярной диффузией. Исследовалась кинетика поглощения CO_2 водой при 20° и 760 *мм* рт. ст. в спец. сосуде с пропеллерной мешалкой (400 и 850 об/мин) при сравнительно малой уд. поверхности абсорбента. Опытные данные хорошо согласуются с теоретич. ур-нием $\omega = Vc^*(1 - e^{-\tau/\rho V})$, в котором $1/\rho = \sigma\sqrt{4D_m/(\pi\Delta\tau)}$ (ω — объем газа, поглощенного за время τ, V — объем жидкости, соответствующий поверхности контакта σ, $\Delta\tau$ — период обновления поверхностного слоя. При неизменных условиях опыта ρ — константа, c^* — конц-ия молекул газа в поверхностном слое: $c^* = H \cdot P$, где H — коэфф. растворимости газа, P — его парц. давление). Б. Т.

27940. **Использование жидких пленок при изучении абсорбции газов каплями. Диксон, Суоллоу** (Use of liquid films in the study of the absorption of gases by drops. Dixon B. E., Swallow J. E.L.), J. Appl. Chem., 1954, 4, part 2, 86—93 (англ.)

Описаны три метода изучения абсорбции газов отдельными каплями жидкости. Методы сводятся к созданию перегородки, отделяющей пространство, заполненное абсорбируемым газом, где происходит образование и падение капли, от объема, в котором капли с абсорбированным газом собираются для анализа. В качестве перегородок рассмотрены: 1) поток инертного газа, проходящий вдоль основания камеры с абсорбируемым газом; 2) пена, находящаяся над слоем жидкости, собираемой в нижней части аппарата; 3) жидкая инертная пленка, натянутая поперек камеры. Наилучшие результаты дал последний метод, примененный для исследования абсорбции CO_2 каплями H_2O. Подробно описаны аппараты, применявшиеся при изучении абсорбции, и методика постановки экспериментов. О. А.

27941. **Абсорбция и увлажнение. Лева, Вэнь Цзинь-юн** (Absorption and humidification. Leva Max, Wen Chin-Yung), Industr. and Engng Chem., 1955, 47, part 2, № 3, 505—507 (англ.)

Приведен обзор работ по абсорбции газов и увлажнению воздуха. Рассмотрены: механизм работы насадочных и тарельчатых колонн и аппаратов со смоченными стенками, общие вопросы массопередачи, влияние на процесс массопередачи физ. свойств газа и жидкости и процессы водяного охлаждения воздуха. Библ. 46 назв. С. К.

27942. **Изучение процесса абсорбции при барботаже. Гийе, Рихарц, Гийе** (Studien über Absorptionsvorgänge an Gasblasen. Guyer A., Richarz

W., Guyer A., Jr), Helv. chim. acta, 1955, 38, № 5, 1192—1202 (нем.)

Исследовался процесс абсорбции SO_2 водой из воздуха в барботажной колонне. Газ распределялся в жидкости при помощи распределительного диска толщиной 0,8 *мм*, имевшего 29 отверстий диам. 0,5 *мм*. Расход воздуха изменялся в пределах 1,11 — 17,86 моль/час, а воды—в пределах 278—4440 моль/час. Фотографич. путем определялся размер пузырьков газа. Было найдено, что они имеют форму эллипсоидов вращения. По данным о размере пузырьков газа и их числе в единице объема жидкости определялась поверхность контакта фаз. Было найдено, что при небольших расходах газа поверхность контакта фаз возрастает пропорционально расходу. С дальнейшим его увеличением поверхность контакта фаз возрастает в меньшей степени. По данным опытов определены значения высоты барботажного слоя (H), эквивалентной единице переноса массы. При ламинарном режиме H почти не зависит от расхода газа и не изменяется с изменением расхода жидкости. При турбулентном режиме H увеличивается с увеличением расхода газа, что объясняется увеличением размера пузырьков. С увеличением расхода жидкости переход к турбулентному режиму происходит при больших расходах газа. По данным опытов определены коэфф. массопередачи в жидкой и газовой фазах. Коэфф. массопередачи в газовой фазе почти не зависит от расхода газа, немного возрастая с его увеличением. Зависимость коэфф. массопередачи в газовой фазе (k_g *моль/г.* сек) от расхода газа (G_M моль/час) выражается ур-нием: $\ln k_g = 0{,}035 G_M$. Коэфф. массопередачи в жидкой фазе (k_l см/сек) возрастает с увеличением расхода жидкости (L_M моль/час) и с уменьшением расхода газа. Эта зависимость выражается ур-нием: $k_l = 0{,}09 \cdot G_M^{-0{,}75} \cdot L_M^{0{,}95}$.
В. К.

27943. Противоточные адсорбционные процессы разделения. IV. Периодический метод фракционирования. Минти, Мак-Нил, Росс, Суинтон, Уэйсс (Counter-current adsorption separation processes. IV. Batch method of fractionation. Minty D. W., McNeil R., Ross M., Swinton E. A., Weiss D. E.), Austral. J. Appl. Sci., 1953, 4, № 4, 530—542 (англ.)

Рассматривается теория процесса разделения смесей сильных электролитов путем непрерывной экстракции. Показана возможность осуществления периодич. процесса благодаря простоте контроля. Периодич. процесс рассматривается на примере разделения смеси к-т. Растворенная в неполярном р-рителе эта смесь загружается в расходный бак, из которого подается в зону концентрирования, а затем возвращается в расходный бак. В зоне концентрирования из этого р-ра экстрагируются к-ты полярным р-рителем, содержащим щелочь, причем в течение всего времени, кроме конца фракционирования, поддерживается большой избыток к-т по сравнению с содержанием щелочи в полярном р-рителе. Содержание к-т в смеси с течением времени непрерывно убывает благодаря их нейтр-ции и экстракции водн. р-ром щелочи. Водн. экстракт, обогащающийся в зоне концентрирования солью более крепкой к-ты, поступает во фракционирующую часть колонны, в которой движется противотоком с потоком неполярного р-рителя, содержащего свободную к-ту. Затем по выходе из нее подвергается исчерпыванию при помощи подаваемого в низ этой части колонны неполярного р-рителя, содержащего минер. к-ту более крепкую, чем к-ты, подлежащие разделению. Щел. соль минер. к-ты с водн. фазой удаляется из исчерпывающей части. Поток неполярного р-рителя, содержащего свободную к-ту, извлекает из водн. фазы более крепкую к-ту и поступает в расходный бак. При работе без отбора более сильная к-та скапливается внизу фракционирующей части колонны. При установившемся режиме часть потока неполярного р-рителя может непрерывно отбираться в качестве продукта, который содержит разделяемые к-ты в кол-вах, соответствующих их общим коэфф. распределения. Продукт может отбираться также из водн. фазы, которая, однако, сильно загрязнена солью минер. к-ты. Проводится аналогия между описанным процессом экстракции и процессом ректификации. Степень разделения в колонне с определенным числом теоретич. тарелок зависит от флегмового числа, которое определяется как отношение числа эквивалентов к-ты, проходящей через колонну, к числу эквивалентов к-ты, отбираемой в качестве продукта. Степень разделения может быть повышена путем периодич. отбора из емкости, устанавливаемой между фракционирующей и исчерпывающей частями колонны. При работе с бесконечно большим флегмовым числом в емкости скапливается компонент, имеющий больший коэфф. разделения. После достижения равновесия производится отбор и процесс возобновляется. Для случая, когда конц-ия свободной к-ты в водн. фазе пренебрежимо мала по сравнению с конц-ией соли этой к-ты, коэфф. разделения $\alpha = P_A K_B / P_B K_A$, где P_A и P_B— коэфф. распределения разделяемых к-т между водой и неполярным р-рителем и K_A и K_B— константы диссоциации этих к-т. Дано описание процесса разделения пенициллина и примесей, содержащихся в неочищ. амилацетате, при помощи распределительной адсорбции. Сообщение III см. РЖХим, 1955, 51007.
В. К.

27944. Противоточные адсорбционные процессы разделения. V. Пенно-флотационный метод в колоннах. Мойр, Росс, Уэйсс (Counter-current adsorption separation processes. V. Froth-flotation in columns. Moir G., Ross M., Weiss D. E.), Austral. J. Appl. Sci., 1953, 4, № 4, 543—551 (англ.)

Описан метод фракционированной адсорбции в жидкой фазе с применением мелкодисперсных адсорбентов. В колонне используется техника пенной флотации: адсорбент покрывается флотационным агентом (напр. флотационным маслом) с образованием частиц, которые окружаются пузырьками воздуха и всплывают вверх по колонне противотоком опускающейся жидкости. Аппарат включает аэрационную секцию с мешалкой, фракционную и десорбционную колонны, а также секцию для отделения сорбента. Метод исследован на колонне диам. 37 *мм* и высотой 7,3 *м*, в которой циркулировало 200 *г* активированного угля и 100 *см*^{3} флотационного масла. Установлено, что размеры пузырьков воздуха и скорость циркуляции сорбента можно регулировать, изменяя скорость вращения и положение мешалки в аэрационной зоне. Метод не может быть применен в присутствии смачивающих в-в. Наличие флотационного масла сильно снижает адсорбционную емкость таких сорбентов, как уголь или активированный алюминий, поэтому метод может иметь производственный интерес применительно к спец. сорбентам, емкость которых незначительно снижается флотационными агентами.
А. Р.

27945. Перенос вещества в отдельных каплях при экстракции в жидкой фазе. Лихт, Пансинг (Solute transfer from single drops in liquid-liquid extraction. Licht William, Pansing William F.), Industr. and Engng Chem., 1953, 45, № 9, 1885—1896 (англ.)

При рассмотрении переноса в-ва в экстракторах с диспергированием одной из жидкостей различают три стадии: 1) образование капель (К) диспергируемой жидкости у выходного отверстия сопла; 2) движение К

через слой сплошной жидкой фазы; 3) слияние К дисперсной фазы в крайнем сечении колонны. Для каждой из указанных стадий рассмотрен механизм переноса в-ва и выведены теоретич. ур-ния, описывающие его. Выполнено исследование экстракции уксусной к-ты из: 1) водн. р-ра изобутилкетоном (сплошная фаза); 2) смеси с перхлорэтиленом водой (сплошная фаза); 3) смеси с четыреххлористым углеродом и минер. маслом водой (сплошная фаза). Опыты проводились в стеклянных колоннах диам. 47 *мм* при рабочей высоте 13—2000 *мм*; т-ра во всех опытах составляла 25±1°. Описаны устройство колонн, методика работы, свойства компонентов исследованных систем, способы анализа проб и определения основных параметров (времени образования и диаметра К, рабочей высоты колонны и др.). Опытные данные сопоставлены с теоретич. выводами. Свойства компонентов исследованных систем определяют различное поведение и форму К дисперсной фазы: система с изобутилкетоном характеризуется плоскими К, которые сильно вибрируют при перемещении в сплошной фазе, что улучшает условия обмена внутри К и делает определяющим сопротивление переносу в-ва в сплошной фазе. Системы с перхлорэтиленом и четыреххлористым углеродом характеризуются К правильной формы, которые легко скользят в сплошной фазе и не имеют заметных вибраций: в этих условиях основное сопротивление переносу сосредоточено в дисперсной фазе. Ю. П.

27946. Влияние ультразвуковых колебаний на экстракцию твердых веществ жидкостями. Томпсон, Сатерленд (Ultrasonic insonation effect on liquid-solid extraction. Thompson Dudley, Sutherland D. G.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 6, 1167—1169 (англ.)

Изучено влияние ультразвуковых колебаний различной интенсивности с частотой 400 *кгц* на экстракцию (Э) сырого масла из земляных орехов посредством *н*-гексана. При максим. интенсивности колебаний Э была эффективнее в 2,76 раза сравнительно с Э, проводимой при комнатной т-ре в экстракторе Сокслета. Полученные результаты сравниваются с данными, полученными при проведении Э с механич. перемешиванием. Авторы считают, что повышение эффективности Э твердых в-в жидкостями при использовании ультразвуковых колебаний связано: 1) с увеличением фазового контакта вследствие диспергирования твердых частиц и частичного разрушения клеток, содержащих масло; 2) более интенсивным перемешиванием р-рителя и взвешенного в-ва; 3) термич. эффектом. Обсуждается возможность применения ультразвуковых колебаний для интенсификации процессов Э жидкостей жидкостями. К. В.

27947. Новый тип экстрактора с насосом-смесителем для системы жидкость — жидкость. Коплан, Дейвидсон, Зеброский (The «pump-mix» mixer settler a new liquid-liquid extractor. Coplan B. V., Davidson J. K., Zebroski E. L.), Chem. Engng Progr., 1954, **50**, № 8, 403—408 (англ.)

Описана новая конструкция аппарата для экстракции в жидкой фазе с устройством для перемешивания взаимодействующих фаз, выполненным в виде колеса центробежного насоса (см. РЖХим, 1955, 22914). Работа экстрактора исследована на трехкомпонентной двухфазной системе уксусная к-та — гексан — вода; результаты нанесены на диаграмму Мак-Кеба и Тиле, с помощью которой к. п. д. каждой ступени восьмиступенчатого экстрактора установлен равным ~95%. Описаны некоторые детали конструкции. Ю. П.

27948. Разделение органических смесей путем кристаллизации из расплавов. Форсайт, Вуд (The separation of organic mixtures by crystallisation from the melt. Forsyth J. S., Wood J. T.), Trans. Instn Chem. Engrs, 1955, **33**, № 2, 122—134 (англ.)

Применительно к условиям разделения расплавов путем кристаллизации в противоточном каскаде изучались условия образования твердой фазы внутри охлаждаемой трубы из расплава при турбулентном режиме. В опытах с системой нафталин (I) — β-нафтол (II) исследовалась скорость образования твердой фазы и степень достижения равновесия между твердой и жидкой фазами. Применялись технически чистые в-ва с интервалом т-р кристаллизации I 1,7° и II 3,2°. Для указанных в-в путем определения т-р появления жидкости при нагревании сплава и его полного расплавления получены данные по равновесию между жидкой и твердой фазами. Расплав I и II перекачивался шестеренчатым насосом через охлаждаемую кристаллизационную трубку внутренним диам. 20 *мм*, длиной 250 *мм* в течение определенного времени, после чего образовавшаяся на стенках твердая фаза подвергалась исследованиям. Путем измерений было найдено, что толщина слоя сплава на большей части длины трубки остается постоянной и возрастает с увеличением продолжительности кристаллизации. При помощи последовательного высверливания сплава из трубки сверлами, диаметр которых постепенно увеличивался от 0,05 до 0,5 *мм*, отбирались пробы по оси и радиусу трубки. Найдено, что по длине трубки состав сплава не изменялся. По мере удаления от стенки трубки происходит постепенное обогащение твердой фазы II, затем на некотором расстоянии—быстрое падение конц-ии II, которая вновь быстро возрастает. Получены эксперим. данные о зависимости толщины и состава твердой фазы от продолжительности и скорости кристаллизации. Найдено, что с увеличением скорости кристаллизации разделительное действие уменьшается. С целью изучения влияния режима движения расплава проведены опыты при его расходах 300—3800 *л/час*. Найдено, что степень обогащения твердой фазы II возрастает с увеличением скорости движения расплава и уменьшается с увеличением скорости кристаллизации. При одинаковой степени разделения скорость образования твердой фазы пропорциональна Re в степени 0,83. Рассчитанные по данным опытов коэфф. массопередачи пропорциональны $Re^{0.8}$ и оказались примерно в 4 раза меньше вычисленных по ф-ле Кольборна (Chilton T. H., Colburn A. P., Industr. Engng Chem., 1934, **26**, 1183). С увеличением Re и уменьшением скорости кристаллизации степень достижения равновесия возрастает. К. п. д., превышающий 50%, может быть достигнут при скорости кристаллизации порядка 5 *г/см²час*. В. К.

27949. Новые направления в сушильной технике. Габер (Nové směry v suárenstvi. Haber J.), Sfrojírenství, 1955, 5, № 7, 489—495 (чеш.; рез. русс.)

Охарактеризованы основные параметры процесса сушки и рассмотрены его статика и динамика. Описаны некоторые виды сушки (вакуум-сушка, сушка распылением и ВЧ-токами) и перечислены требования, предъявляемые к сушке ряда продуктов (пищевых и пр.). Затронуты вопросы использования тепла отработанного теплоносителя сушильных установок при прямо- и противоточном прохождении теплоносителя и материала через сушильные системы. Н. К.

27950. Испарение воды. Пеллинен (Veden haihtumisesta. Pellinen Heikki), Paperi ja puu, 1955, **37**, № 8, 389—398 (фин.; рез. англ.)

Известная ф-ла Льюиса (Lewis Warren K., Mech. Engng, 1928, **44**, 445—446) для расчета испарения воды в воздух мало пригодна в случае испарения воды, имеющей высокую т-ру, хотя такие процессы распространены в технич. практике (процессы сушки и др.). Опыты по испарению горячей воды показали,

что в этом случае точные результаты дает более простая ф-ла Гирша (Hirsch M., Die Trockentechnik, 1927, 57), основанная на теории встречной диффузии Стефана. Эта ф-ла применима для испарения влаги с поверхности жидкости или влажного материала в турбулентный поток воздуха, но не пригодна для сравнительно редких процессов испарения в неподвижный или ламинарно движущийся воздух. Испарение в очень сухой воздух не может стать очень большим, оно в соответствии с ф-лой Гирша ограничено при 100° максим. величиной $\alpha/0{,}46$ *кг/м²час*, где α — коэфф. теплоотдачи. Попытка испарять воду за этим пределом приводит к кипению воды. С. К.

27951. **Испарение жидкости в газе при высокой температуре. Питерских Г. П.,** Хим. пром-сть, 1955, № 2, 34—38

Рассматривается процесс испарения жидкости в газе при высокой т-ре и при отсутствии в газе конвекции. Такой процесс характерен для испарения капель малого диаметра, так как в этом случае конвекционный обмен мал по сравнению с молекулярным. На основании рассмотрения дифференциальных ур-ний теплового и материального потоков сделано заключение о том, что т-ра испарения жидкости не зависит от формы ее поверхности. Выведены ур-ния для определения т-ры и парц. давления паров жидкости при стационарном испарении и ур-ние для определения поправки на термодиффузию. Показано, что влияние термодиффузии и внешнего теплообмена капель со средой невелико. Так, при испарении бензола в воздухе при 1000° и атмосферном давлении термодиффузия повышает т-ру испарения всего на 2,5°. Влияние лучистого теплообмена уменьшается с уменьшением радиуса капли и почти не влияет на испарение капель радиусом $< 0{,}1$ *мм*. Выведены ур-ния для определения скорости стационарного испарения в одномерном поле и кинетики квазистационарного испарения. Путем усреднения т-ры испаряющейся жидкости во времени выведено ур-ние для определения времени адиабатич. испарения капли. Применение выведенных ур-ний иллюстрируется примером. В. К.

27952. **Определение упругости пара при испарении веществ в подвижном воздухе. Мацак В. Г.,** Водоснабжение и сан. техника, 1955, № 7, 13—19

Для облегчения технич. расчетов предлагаются упрощенные способы определения упругости пара различных в-в и скорости их испарения в движущемся воздухе. Приводятся номограммы для определения упругостей пара ряда в-в, аналогичные номограмме Киреева В. А., для которых в качестве эталона приняты упругости пара нитробензола и Pb. Приводятся номограммы для определения упругостей пара органич. и неорганич. в-в, основанные на том, что все в-ва в зависимости от физ. свойств и строения могут быть разделены на 8 групп. Для определения скорости испарения S в движущемся воздухе рекомендуется ур-ние: $S = (5{,}38 + 4{,}1v)\, P_{н}\sqrt{M}$, *г/м²час*, где v — скорость воздуха, *м/сек*, $P_{н}$ — давление насыщ. пара при т-ре влажного термометра, *мм* рт. ст. и M — молекулярный вес. Результаты эксперим. проверки обнаруживают удовлетворительное согласие с расчетами по приведенному ур-нию. Наибольшее отклонение (±10%) получается при малых скоростях воздуха 0,25—0,5 *м/сек*. В. К.

27953. **Пневматическая сушка. Вейсс** (Flash dryng. Weiss Alfredo G.), Ind. minera, 1954, **12**, № 147, 45—50 (исп.)

Приведены схемы пневматич. сушилок для удаления влаги из мелкораздробленных материалов. Процесс сушки производится сушильным агентом (воздухом) с т-рой 600—700°, но благодаря малому времени нахождения материала в сушилке его т-ра не повышается >80°. С. К.

27954. **Внутреннее давление и распределение температур при сушке токами высокой частоты. Асано** (高周波乾燥に於ける内部壓力及び温度分布について. 淺野穂吉), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1953, **56**, № 3, 129—130 (япон.)

Одним из недостатков ВЧ-сушки является быстрый подъем т-ры внутри материала. Для того, чтобы уменьшить перепад т-р в слое материала, были проведены опыты по ВЧ-сушке под вакуумом и изучалось распределение т-р при сушке таким способом. По изменению т-ры внутри материала определялось внутреннее давление в нем. Установлено, что с увеличением разрежения снижается внутреннее давление. Это давление обусловлено парообразованием внутри материала и при повышении внутреннего давления возможен перегрев внутренних слоев материала и образование трещин. Проведением ВЧ-сушки при пониженном давлении удается понизить т-ру исп. влаги и добиться равномерного распределения т-р в материале. С. К.

27955. **Об ударном измельчении материалов. Мёллинг** (Betrachtungen zur Prallzerkleinerung. Mölling H. A.), Chemiker-Ztg, 1955, **79**, № 9, 295—299 (нем.)

Рассмотрены теоретич. основы ударного измельчения материалов. Приведены соображения об оптимальных конструкциях машин для ударного измельчения и о возможности их использования для некоторых видов материалов. П. Ф.

27956. **Кривые времени пребывания внутри реакторов непрерывного действия. Яги, Миянути** (流系反應器における残余濃度曲線について. 矢木榮, 宮内照勝), 化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng, 1953, **17**, № 10, 382—386 (япон.; рез. англ.)

Предложена теоретич. модель реактора, для которой математически найдены кривые времени пребывания газа внутри зернистого слоя реактора. На основе выведенных ур-ний проведен анализ различных условий работы модели. Сравнение полученных выводов с опытными данными Гиллиленда, относящимися главным образом к псевдоожиженному слою (Jndustr. and Engng Chem., 1949, **41**, 1191; 1952, **44**, 218; РЖХим, 1954, 17586) показало, что предложенная модель может хорошо отражать опытные данные. С. К.

27957. **Основы химической техники. Каталитические реакции в паровой фазе. I. Корриган** (Chemical engineering fundamentals. Catalytic vapor phase reactions — I. Corrigan Thomas E.), Chem. Engng, 1955, **62**, № 1, 199—202 (англ.)

Попытки применения ур-ний скорости гомогенных р-ций для определения скорости гетерогенных каталитич. р-ций в паровой фазе остаются неудовлетворительными, так как при этом не учитываются скорости адсорбции реагентов и десорбции продуктов р-ции с поверхности катализатора. Ур-ния для определения скорости каталитич. процессов составляются применительно к хим. стадиям процесса: адсорбции (хемосорбции) (I), р-ций в адсорбированной фазе на катализаторе (II) и десорбции (III) с использованием так называемой эффективной конц-ии активных центров. Скорость каталитич. процесса в паровой фазе равна скорости наиболее медленно идущей р-ции в стадии I, II или III (находящихся между собой в равновесии) при том условии, что физ. стадии процесса (внешняя и внутренняя диффузия паров из основного потока к поверхности и в порах катализатора) протекают достаточно быстро. Приведен механизм р-ций по стадиям. Н. К.

27958. **Аппараты высокого давления, применяемые в химической технологии. Майер** (La conception des appareils destinés à l'emploi des hautes pressions

dans diverses opérations de la technique chimique. Maier A. F.), Chimie et industrie, 1954, **72**, № 4, 645—663 (франц.)

Обзор по конструкциям аппаратов высокого давления (до 1500 *ати* при т-ре стенок до ~350°), методам компрессии и измерения высоких давлений (до 50 000 *ати*). Приведены свойства спец. сталей, из которых рекомендуется изготовлять аппаратуру. Библ. 16 назв. Г. Р.

27959. **Способы равномерного распределения газового потока в промышленных аппаратах. Идельчик И. Е.,** Хим. пром-сть, 1955, № 6, 351—357

Даны рекомендации по расчету и подбору различных газораспределительных устройств к контактным аппаратам, скрубберам, абсорберам, теплообменникам, электрофильтрам, батарейным циклонам и др. Рассматриваются методы газораспределения путем создания дополнительного сопротивления, рассредоточенного по сечению рабочей камеры аппарата, применения направляющих устройств в местах поворота потока, а также комбинированные газораспределительные устройства. А. Р.

27960. **Применение алюминиевых труб. Уондерер** (Aluminum pipings applications. Wanderer E. T.), Heat, Piping and Air Condit., 1953, **25**, № 11, 116—119 (англ.)

Отмечаются достоинства алюминия как конструкционного материала, обусловившие всё большее распространение в пром-сти труб из алюминия и его сплавов. Для защиты от коррозии в щел. (pH>9) и кислых (pH<4) водн. р-рах или р-рах, содержащих соли тяжелых металлов (Cu, Ni, Pb и т. д.), трубы плакируются спец. алюминиевым сплавом с 1% Zn. Приведены примеры использования алюминиевых труб для снабжения холодной и горячей водой, отопления, вентиляции и кондиционирования воздуха. Указаны размеры выпускаемых труб, хим. состав алюминиевых сплавов и их механич. свойства. Э. Н.

27961. **Определение потерь при испарении. Прейтер** (How to calculate vapor losses. Prater N. H.), Petrol. Process., 1954, **9**, № 4, 537—540 (англ.)

Приводится ур-ние для определения потерь на испарение легколетучих жидкостей (типа бензина) при их хранении в резервуарах. Отмечается, что ур-ние выведено на основе совместного рассмотрения процессов испарения и диффузии. $B = N\{V_1[(T_2 - T_1)/T_1] \times [(P_2 + P_1)/2P_0] + EA - V_1 [(G_2 - G_1)(P_0 - P_2 + G_2)] \times [(P_2 + P_1)/2P_0]\} C^{-1}$, где: B — кол-во испарившегося продукта в $м^3$; N — время в днях; V_1 — объем парового пространства резервуара в $м^3$; T_1 — миним. т-ра парового пространства в *град.*; T_2 — максим. т-ра парового пространства в *град.*; P_1 — давление паров при миним. т-ре поверхности жидкости в $кг/м^2$; P_2 — давление паров при максим. т-ре поверхности жидкости в той же размерности; P_0 — атмосферное давление в той же размерности; G_1 и G_2 — постоянные ур-ния, связанные с неплотностью, равные соответственно — 21 и 21 в $кг/м^2$; C — объем испарившейся жидкости в $м^3$ на 1 $м^3$ жидкости; E — скорость испарения в $м^3/м^2$; A — свободная поверхность жидкости в $м^2$. Приводится пример расчета. С. К.

27962 К. **Математические методы в химической технике. Изд. 2-е доп. Батунер Л. М., Позин М. Е.** Л., Госхимиздат, 1955, 483 стр., илл. 15 р. 30 к.

27963 К. **Физико-химические основы расчетов по химической технологии. Часть 2 (учебник для высших учебных заведений). Бенедек** (A kémiai technológiai számítások fizikokémiai alapjai. 2. r. Hö és munka. Egyetemi tankonyv. Benedek Pal. Budapest, Tankönyvkiadó, 1954, 499 l., ill., 69 Ft.) (венг)

27964 К. **Динамика вязкой несжимаемой жидкости (Учебник для гос. ун-тов). Слезкин Н. А.** М., Гостехиздат, 1955, 520 стр., илл., 10 р. 90 к.

27965 К. **Теплопередача. Изд. 3-е. Мак-Адамс** (Heat transmission. 3 rd ed. McAdams William Henry. New York, London, McGraw—Hill, 1954, xiv 532 pp., ill., 61 sh.), (англ.)

27966 К. **Теплоизоляционная техника. Зейферт** (Der Wärmeschutzingenieur. Seifert K. München, Carl Hanser. 1954, 334 S., ill. 18.50 DM) (нем.)

27967 К. **Сушка вымораживанием. Изд. 2-е, перераб. Нейман** (Grundriß der Gefriertrocknung. 2. erw. Aufl. Neumann Karlheinz. Göttingen, Frankfurt, Berlin, Musterschmidt, 1955, 256 S., ill., 24 DM) (нем.)

27968 Д. **Коэффициенты конвективного теплообмена и сопротивления в газодисперсных средах. Березанский В. Ю.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Куйбышевск. индустр. ин-т, Куйбышев, 1955

27969 П. **Вертикальный аппарат для промывки** (Laveur à gaz vertical) [Didier — Kogag — Hinselmann Koksofenbau und Gasverwertung A.-G.]. Франц. пат. 1082426, 29.12.54 [Génie chim., 1955, **73**, № 6, 178 (франц.)]

Промыватель газа состоит из ряда расположенных друг над другом секций. В каждой секции имеется сосуд, предназначенный для промывной жидкости и расположенный несколько ниже уровня днища секции. Сосуд соединен с днищем секции и с насосом, установленным у основания аппарата. От насоса идет труба, имеющая в каждой секции выходное отверстие, расположенное выше заполняющей секцию насадки. Каждый сосуд снабжен трубкой для перелива избытка промывной жидкости непосредственно в нижерасположенный сосуд. Ю. С.

27970 П. **Устройство для распределения промывной жидкости в вертикальном аппарате для промывки газа** (Appareil répartissant le liquide de lavage dans les laveurs de gas verticaux) [Didier — Kogag — Hinselmann Koksofenbau und Gasverwertung A.-G.]. Франц. пат. 1082425, 29.12.54 [Génie chim., 1955, **73**, № 6, 178 (франц.)]

Над насадкой газового промывателя расположены в горизонтальной плоскости желоба для распределения промывной жидкости радиально относительно центральной оси промывателя, которые приводятся в круговое движение вокруг этой оси. Для истечения промывной жидкости служат отверстия, находящиеся в днище каждого желоба. Ю. С.

27971 П. **Электрофильтр. Хедберг** (Electrical precipitation apparatus. Hedberg C. W. J.) [Research Corp.]. Англ. пат. 704340, 17.01.54 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, part 7, ii16—ii17 (англ.)]

Электрофильтры большой мощности, очищающие от пыли газы агрегатов длительного, непрерывного действия (паровые котлы электростанций), состоят обычно не менее чем из 3—4 параллельных секций. При необходимости в осмотре или ремонте любая из этих секций может быть отключена от газопотока без остановки основного технологич. агрегата. Чтобы избежать резкого возрастания скорости газа в оставшихся включенными секциях, запатентовано такое устройство электрофильтра, при котором все секции фильтра снабжаются дополнительными газообрабатывающими устройствами в виде теплообменников или циклонных пылеуловителей, представляющих собой большое буферное гидравлич. сопротивление. Ю. С.

27972 П. **Электрофильтры. Палмер** (Electrostatic precipitators. Palmer Robert T.) [Westing-

house Electric Corp.]. Канад. пат. 500220, 23.02.54

Запатентован электростатич. воздухоочиститель с разделенными зонами ионизации и осаждения пыли. Он отличается тем, что, кроме обычной системы проволочных ионизирующих электродов, содержит чередующуюся с ней в шахматном порядке вторую систему бóльших ионизирующих электродов. Обе ионизирующие системы электрически разделены между собой, причем бóльшие электроды имеют тот же потенциал, что и находящиеся под высоким напряжением пластины осадителя. Ю. С.

27973 П. Сепарация материала посредством усеченного циклона (Separating material with truncated cyclone) [American Cyanamid Co.]. Австрал. пат. 153940, 19.11.53

Аппарат для непрерывной сепарации дисперсного материала, состоящего из частиц разного уд. веса, представляет собою циклон (Ц), у которого верхний выход расположен в цилиндрич. части Ц вблизи тангенциального патрубка для ввода в Ц суспензии под давлением, а нижнее отводное отверстие — в центре основания усеченного конуса. Соотношения размеров высоты H усеченного конуса, диаметров обоих его оснований A и B и диаметра C выходного отверстия Ц должны быть в пределах $A/B = 1{,}5$—$3{,}0$, $B/C = 1{,}65$—$3{,}0$; $H/A = 0{,}5$—$3{,}0$. При указанных соотношениях размеров обеспечивается выпуск через нижнее отверстие Ц материала с уд. весом большим, чем тот, который принят в качестве граничного для сепарации; материал с меньшим уд. весом удаляется через верхнее отводное отверстие Ц. Ю. Р.

27974 П. Метод и аппарат для классификации материалов в жидкой и газовой среде. Румпф, Кайзер (Method of and apparatus for classifying materials in liquid and gaseous media. Rumpf Hans, Kaiser Fritz). Пат. США 2694492, 16.11.54

Аппарат для непрерывной классификации смеси мелкого и крупного материала в плоском потоке жидкости-носителя, движущейся в камере по спирали от периферии к центру камеры, состоит из полой цилиндрич. сепарирующей камеры, образуемой двумя торцевыми основаниями, вращающимися вокруг общей оси, и неподвижным внешним кожухом; одно из торцевых оснований имеет вблизи оси вращения или на самой оси отверстие для вывода мелкого материала. Вне камеры расположены устройства для сообщения жидкости-носителю движения через камеру. На стенке неподвижного кожуха имеются направляющие для создания спирального движения жидкости-носителя внутри камеры. Материал, подлежащий классификации, непрерывно подается в спиральный поток жидкости в камере. Крупный материал непрерывно отводится из пространства, расположенного вне окружности вращающихся плоских торцевых оснований; мелкий материал выносится жидкостью-носителем через отверстие в торцевом основании. Е. Х.

27975 П. Вакуум-фильтр (Filtre à vide) [Mines et Industries]. Франц. пат. 1072171, 9.09.54 [Génie chim., 1955, **73**, № 1, 19 (франц.)]

Аппарат, предназначенный для извлечения из жидкости зернистых продуктов различного гранулометрич. состава, представляет собой ящик с наклонным дном, над которым перемещаются фильтрующие элементы, задерживающие твердые частицы под действием вакуума и подводящие их к выходному отверстию ящика. Э. К.

27976 П. Разделение пены на газ и жидкость или суспензию. Вильямс (Separation from a froth of the gas and the liquid or suspension. Williams Norman H.) [Humphreys and Glasgow, Ltd]. Канад. пат. 496843, 13.10.53

Запатентованы метод и аппаратура для разделения пены, образующейся при барботировании газа через слой жидкости или суспензии. Сепарация производится без применения механич. устройств с приводом извне за счет давления потока газа и пены, поступающих в сепаратор. Аппарат для обработки жидкости газом и последующего разделения образовавшейся пены состоит из: 1) контактного сосуда с устройством для ввода в него жидкости; 2) устройства для подачи в сосуд газа и распределения его через слой воды таким образом, что образуется пена; 3) устройств для поддержания газа и пены под определенным давлением; 4) трубопровода для вывода пены из контактного сосуда; 5) сепаратора, присоединенного к трубопроводу. Входящая в сепаратор пена поступает на лопасти пропеллера, вращающегося под воздействием самого потока и направляющего разделенные им газ и жидкость в отдельные выходные каналы. Ю. С.

27977 П. Центробежный смеситель (Centrifugal mixer) [Premier Mill Corp.]. Англ. пат. 705139, 10.03.54 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, part 8, ii 162 (англ.)]

На оси мешалки монтируются две соединенные между собой цилиндрич. камеры. Верхняя камера открыта в верхней своей части, а нижняя — в основании. В каждую камеру при вращении вала происходит засасывание жидкости. При расположении этого устройства на границе двух фаз смеситель обеспечивает хорошее перемешивание. М. П.

27978 П. Смеситель для жидкостей и метод их смешения. Джестер, Сьюэлл (Liquid mixer and method of mixing. Gester George C., Jr, Sewell Donald B.) [California Research Corp.]. Пат. США 2669438, 16.02.54

Запатентован метод смешения разнородных жидкостей, заключающийся в образовании раздельных плоских вращающихся пленок этих жидкостей, в плоском слиянии этих пленок и отводе жидкостей радиально по суженному каналу в зону смешения для получения полной дисперсии одной жидкости в другой. Е. Х.

27979 П. Центробежный насос. Шаффер (Centrifugal pump. Schaffer George H.). Пат. США 2659311, 17.11.53

Насос состоит из ротора конич. формы, внутри которого по винтовой линии расположены ребра. В начале и конце ротора установлены направляющие лопатки, вращающиеся вместе с ним и служащие для захвата жидкости из всасывающего патрубка, расположенного в начале ротора, и для выталкивания ее в нагнетательный патрубок в конце ротора. Насос может применяться для перекачивания суспензии и вязких жидкостей. К. Г.

27980 П. Теплообменники (Heatexchangers) [Aktiebolaget Separator). Англ. пат. 693476, 1.07.53. [Dairy Sci. Abstrs, 1953, **15**, № 10, 781 (англ.)]

В теплообменниках пластинчатого типа турбулентность потоков увеличена применением рифленых пластин; движение потоков перпендикулярно к рифам. Рифы примыкающих пластин расположены так, что жидкости протекают через ряд камер треугольного поперечного сечения. В. Р.

27981 П. Способ изготовления теплообменников. Сандберг (Method of making heat exchangers. Sandberg Ray A.) [Houdaille — Hershey Corp.]. Пат. США 2666981, 26.01.54

Патентуется способ изготовления элементов теплообменника, заключающийся в том, что в металлич. листе делается канавка полукруглого сечения; затем в канавку закладывают круглую металлич. трубку, которая подвергается сверху сдавливанию. При этом трубка деформируется, принимая форму сечения канавки, в которую она уложена; благодаря такому приему достигается плотный контакт поверхностей

трубки и листа. См. также РЖХим, 1954, 33636. Ю. П.

27982 П. **Теплообменник для жидкостей, собираемый из плит с волнистой поверхностью** (Varmeudvekslingsapparat af pladetypen til vaedsker og af den art, hvor pladerne er forsynet med bølger) [The A. P. V. Company, Ltd]. Дат. пат. 77040, 1.02.54

Теплообменник собирается из целого ряда рифленых тонкостенных плит, которые укладываются одна на другую. При этом между плитами образуются криволинейные каналы, по которым циркулируют потоки жидкостей, обменивающиеся теплом. В торцах плит, где последние плотно соприкасаются друг с другом, имеются отверстия, которые при сборке теплообменника образуют каналы для подвода и отвода жидкостей. К. Г.

27983 П. **Способ использования тепла конденсата в многокорпусной выпарной установке** (Lauhdelämmön hyväksikäyttömenetelmä monivaihetyyppisessä haihdutusjärjestelmässä) [A.-B. Rosenblads Patenter). Фин. пат. 27321, 10.11.54

Патентуется способ использования тепла конденсата (К), получающегося при конденсации пара в отдельных корпусах выпарной установки; при этом К в распыленном состоянии вводится в обогревающий пар, который находится под более низким давлением, чем К. Кроме того, К отдельных выпарных аппаратов может использоваться для обогрева р-ра, поступающего в первый корпус выпарной установки. М. Т.

27984 П. **Дистилляция органических жидкостей. Зондерман** (Distillation of organic liquids. Sondermann Karl) [Metallgesellschaft A.-G.]. Пат. США 2695869, 30.11.54

Аппарат для дистилляции органич. жидкостей имеет паровое пространство, разделенное на несколько последовательно соединенных секций, каждая из которых снабжена кипятильником. За счет подачи в жидкость диспергированного газа часть ее разбрызгивается в паровое пространство. В паровом пространстве поддерживается т-ра, при которой происходит испарение части жидкости. Не подвергшаяся испарению жидкость перетекает из каждой предыдущей секции в последующую. Исходный р-р непрерывно подается в первую секцию, а кубовый остаток выводится из последней секции. В. К.

27985 П. **Контактная тарелка для дистилляционных и других колонн. Киттель** (Plateau d'échange pour colonnes de distillation et analoques. Kittel W.). Франц. пат. 1075487, 18.10.54 [Génie chim., 1955, **73**, № 2, 50 (франц.)]

Контактная тарелка для взаимодействия паров (газов) и жидкостей, отличающаяся тем, что колпачки имеют тангенциальные отверстия для выхода пара в жидкость; благодаря этому жидкость на тарелке приводится во вращательное движение. Ю. П.

27986 П. **Метод и аппарат для удаления газообразных и легко испаряющихся веществ из жидкостей. Миллер** (Method and apparatus for removing gaseous and readily vaporizable materials from liquids. Miller Bruce De Haven) [The Girdler Corp.]. Канад. пат. 490020, 27.01.53

Аппарат состоит из вертикальной камеры, внутри которой проходит обечайка. Между ней и стенкой камеры образуется кольцевое пространство, в котором находится направляющая спиральная перегородка. Жидкость непрерывно поступает на верхний конец спирали и стекает вниз, находясь под действием центробежных сил в виде мелких капель или тонкой пленки. Газообразная среда поступает снизу, движется вверх по спирали с большой скоростью противотоком к жидкости, находясь в тесном контакте с ней. В промежуточной контактной зоне (между концами спирали) имеется устройство в виде заслонки с отверстиями для отвода жидкости во внутреннюю обечайку, после чего она снова распыляется в потоке газа и таким образом рециркулирует в системе. После нескольких повторных циклов жидкость полностью освобождается от газообразных и легко испаряющихся в-в и поступает в сборник, находящийся внизу аппарата. Газообразные и легко испаряющиеся в-ва удаляются с газом. Ю. Р.

27987 П. **Метод и аппарат для выделения из газовых потоков способных к конденсации компонентов. Уокер, Гласгоу** (Method and apparatus for removing condensible fluids from gaseous streams. Walker Jay P., Glasgow Clarence O.) [National Tank Co.]. Пат. США 2665769, 12.01.54

Патентуемый метод выделения из газовых потоков конденсирующихся паров (П) отличается тем, что исходный газовый поток разделяется на две части — меньшую (I) и большую (II). Сорбцией под давлением П выделяются из II, а I нагревается до определенной т-ры и используется для десорбции адсорбента, насыщ. П. Далее поток I, содержащий десорбируемые П, охлаждается теплообменом с отработанной фракцией II, а затем направляется в поверхностный конденсатор, где выделяется конденсат П; поток I, очищ. от П, присоединяется к потоку II, поступающему на адсорбцию. Весь процесс протекает непрерывно. Н. П.

27988 П. **Аппарат и процесс для противоточной экстракции в системе жидкость — жидкость. Грунуолд, Пирс** (Apparatus and process for countercurrent liquid-fluid extraction. Grunewald Glen R., Pierce Fred J.) [Universal Oil Products Co.]. Пат. США 2647856, 4.08.53

Процесс непрерывного противоточного контактирования легкой и тяжелой жидкостей предлагается проводить в вертикальной колонне, поделенной горизонтальными перфорированными перегородками на несколько зон. Каждая перегородка имеет отверстия малого размера и переливную трубу, верхняя часть которой несколько выступает над поверхностью для создания слоя жидкости на перегородке. Легкая жидкость подается снизу колонны и раздробляется, проходя через отверстия перегородок, на мелкие капли. В дисперсном состоянии легкая жидкость соприкасается со слоем жидкости на перегородке и выводится сверху колонны. Тяжелая жидкость подается сверху колонны и стекает вниз по переливным трубам. Внизу колонны имеется автоматич. приспособление для регулирования поверхности раздела фаз путем изменения скорости выпуска тяжелой жидкости. К. С.

27989 П. **Аппарат для непрерывной экстракции растворителем неорганических примесей из растворов органических солей. Андрюс, Моник** (Apparatus for the continuous liquid-liquid solvent extraction of inorganic salt impurities from organic salt solutions. Andrews Herbert W., Monick John A.) [Colgate-Palmolive Co.]. Пат. США 2710250, 7.06.55

Жидкая смесь, содержащая органич. (сульфатные и сульфонатные) и неорганич. соли в общем р-рителе, подвергается действию избирательного р-рителя (ИР), который растворяет определенные соли смеси и образует фазу с другим уд. весом. Процесс смешения с ИР проводится непрерывно в горизонтальной камере смешения, снабженной рубашкой, в которой поддерживается определенная т-ра для создания оптимальных условий растворения и предотвращения осаждения некоторых солей. Для улучшения перемешивания по длине камеры смешения расположены отражательные перегородки (в некоторых конструкциях камер перемешивание осуществляется также с помощью механич. мешалок). Из камеры смесь поступает в вертикальную колонну, где происходит разделение смеси

за счет разности уд. весов образующихся фаз. Поверхность раздела поддерживается несколько выше или ниже входа в колонну регулированием скорости отвода фаз. Один слой содержит немного общего р-рителя, практически весь ИР и все соли, растворимые в нем. Другой слой содержит практически весь общий р-ритель, немного ИР и нерастворимые в нем соли. Эти два слоя непрерывно отводятся сверху и снизу колонны. После отделения слоев ИР может быть регенерирован выпариванием. В качестве ИР предлагаются спирты с короткой (до 6 атомов углерода) цепочкой, моноэфиры жирной к-ты и многоатомных спиртов и др. К. С.

27990 П. Метод и аппаратура для разделения материалов непрерывной термодиффузией в жидкости. Джонс, Милбергер (Method and apparatus for separating materials by continuous liquid thermal diffusion. Jones Arthur Letcher, Milberger Ernest C.) [Standard Oil Co.]. Пат. США 2712386, 5.07.55

Аппарат для разделения жидкостей термодиффузией представляет собой продолговатую плоскую камеру шириной от 0,25 до 3,75 *мм*, образуемую стенками из теплопроводного материала. По ширине камера разделена на две части плоской мембраной, проницаемой для молекул обрабатываемой жидкости. Для создания градиента т-р в жидкости одна из стенок камеры нагревается. Обрабатываемая жидкость поступает в обе части камеры и протекает вдоль мембраны. А. Р.

27991 П. Метод и аппаратура для концентрирования или разделения компонентов, содержащихся в газовой или жидкой смеси, а также концентрирования или разделения изотопов. Валь (Method and apparatus for concentrating or separating the components contained in a gas or liquid mixture and of concentrating or separating isotopes. Wahl Walter). Канад. пат. 504751, 3.08.54

Патентуется метод разделения смесей газов или жидкостей, содержащих несколько изотопов или других компонентов, методом термодиффузии и конвекции между нагретой (НП) и холодной поверхностями (ХП). Между этими поверхностями помещены одна или несколько проницаемых перегородок (П), диаметр отверстий которых больше среднего фактич. свободного пробега молекул компонентов. Т-ра камеры между НП и П такова, что смесь целиком или частично находится в газообразном состоянии, а т-ра камеры между ХП и П более низка, так что смесь находится в жидком состоянии. Охлаждение и конденсация пара, возникающего в горячей камере, осуществляется в холодильнике. Фракция, выходящая из 1-го разделительного аппарата, поступает во 2-й и т. д., до получения нужной степени разделения или чистоты. Дана схема процесса. В. Ш.

27992 П. Способ проведения экзотермических реакций между газами (парами) и жидкостями. Вальдман, Плаут, Зимон (Verfahren zur Durchführung exothermer Reaktionen, an denen Gase oder Dämpfe und Flüssigkeiten beteiligt sind. Waldmann Hans Joachim, Plauth Ernst, Simon Walter) [Chemische Verwertungsgesellschaft Oberhausen m. b. H.). Пат. ФРГ 926846, 25.04.55

Патентуемый способ предусматривает создание интенсивной циркуляции и рекомендуется при проведении процессов с большими тепловыделениями и высокой чувствительностью к температурным колебаниям. Предложен реактор в виде вертикального цилиндрич. сосуда с концентрически расположенной открытой внутренней трубой, концы которой не доходят до дна и крышки реактора. Во внутреннюю трубу снизу через сопло подаются газообразные в-ва, которые движутся внутри трубы снизу вверх и в наружном кольцевом пространстве сверху вниз. В кольцевое пространство аппарата в наиболее удаленном от входа газов месте поступает жидкий продукт. Если по условию процесса необходимо иметь возрастающую конц-ию продукта по длине аппарата, то реакционное пространство разбивается на несколько реакционных зон; для этого внутри аппарата устанавливают несколько внутренних труб (одну над другой, по числу зон), которые отделяются друг от друга спец. перегородками, благодаря последним в каждой зоне создается самостоятельная циркуляционная система. Подвод газообразных и жидких продуктов осуществляется в каждую зону отдельно. Регулирование т-ры процесса производится изменением подачи жидкого продукта. Н. Б.

27993 П. Метод и аппарат для независимого регулирования времени реакции и температуры при превращении углеводородов. Хепп (Method and apparatus for independently controlling reaction time and temperature for hydrocarbon conversion. Hepp Harold J.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2694096, 9.11.54

Патентуется усовершенствованный теплообменный аппарат с сильно развитой поверхностью, образуемой зернистым материалом (ЗМ), который поступает из верхней камеры теплообменника в нижнюю по системе труб. По этим же трубам снизу вверх движется поток жидкости или газа. Выходящий из нижней камеры аппарата ЗМ подается газлифтом в верхнюю часть аппарата и циркулирует непрерывно в системе. Скорость движения ЗМ из верхней камеры в нижнюю регулируется спец. распределительным устройством. Данный аппарат находит применение в процессе конверсии углеводородов. Регулирование времени и т-ры конверсии достигается изменением объема твердых нагретых частиц, проходящих через верхнюю камеру реактора. Б. Г.

27994 П. Обжигательная печь. Бергстром (Kiln. Bergstrom Eric V.) [Socony — Vacuum Oil Co., Inc.]. Пат. США 2695220, 23.11.54

В обжигательной печи гранулированный материал перемещается компактной массой по кольцевому сечению, контактируя при этом с горючими газами. Теплообменник, размещенный непосредственно в печи, состоит из множества пластин, поставленных на ребро и укрепленных радиально в кольцевом сечении между наружным кожухом печи и внутренней трубой. Пластины имеют полки, на которых смонтированы трубки в виде узлов клиновидной формы так, что каждый узел представляет собой независимую теплообменную ячейку. Трубки монтируются так, что каждый трубный узел может удаляться через внешний кожух для ремонта и замены без демонтажа всей печи. А. Р.

27995 П. Аппарат для транспортирования зернистых или пылеобразных материалов. Силвест (Apparatus for use in conveying granular or powdered materials. Sylvest K. J.) [Smidth and Co. Aktieselskabet, F. L.]. Англ. пат. 704981, 3.03.54 [J. Appl. Chem., 1954, 4, part 8 ii 155 (англ.)]

Воздух для создания псевдоожиженной смеси подается насосом сквозь перегородки из войлока или из минер. или древесных волокон; эти перегородки достаточно прочны. Псевдоожиженное состояние поддерживается при помощи силы тяжести или дополнительно подаваемого продольного потока воздуха. В. Р.

См. также: Общ. вопр. 25039. Процессы: гидродинамич. 27383; тепловые 25051; массопередачи 25097, 25311, 26126, 26151

КОНТРОЛЬНО-ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЕ ПРИБОРЫ. АВТОМАТИЧЕСКОЕ РЕГУЛИРОВАНИЕ

27996. Контрольно-измерительные приборы в химической промышленности. Друс (Instrumentation in the chemical industry. Druce H.), S. Afric. Industr. Chemist, 1955, 9, № 6, 106—109 (англ.)

Особенности эксплуатации в хим. пром-сти приборов для измерения расхода, давления, т-ры, уровня жидкости, приборов для автоматич. анализа, автоматич. регуляторов, сигнализаторов и щитов управления. И. И.

27997. Контрольно-измерительные приборы в химической промышленности. Михалку (Aparatura de control din industria chimica şi acţiunea mediului intern şi extern. Mihalcu M.), Rev. chim., 1955, 6, № 6, 291—299 (рум.; рез. русс.)

Рассматриваются конструкции и принципы действия приборов, предназначенных для агрессивных сред. Описаны три способа борьбы с коррозией приборов: применение коррозионноустойчивых материалов, стационарных и циркулирующих разделительных жидкостей, антикоррозионных покрытий. В качестве антикоррозионных материалов применяются поливинилхлориды, полиэтилен, тефлон, Pb, графит, асбест, керамика и др. Описаны методы защиты термопар, манометров, дифманометров и других приборов. Приведены монтажные схемы измерения расхода и уровня с применением разделительных жидкостей. А. Н.

27998. Радиоактивные изотопы в измерительной технике. Нейман М. Б., Измерит. техника, 1955, № 1, 14—21

Описано промышленное применение радиоактивных изотопов для просвечивания металлов γ-лучами, изучения и контроля износа машин, измерения давления и расхода газа, уровня и вязкости жидкости, толщины ленточного материала и покрытий, различных линейных размеров и площади листовых материалов. Приборы для измерения давлений основаны на ионизации газа радиоактивным излучением (для низких давлений) или на поглощении этого излучения газами (для высоких давлений). В 1-м случае применяют α-, а во втором случае γ-лучи. Радиоактивные изотопы также применяются для интерференционных измерений длины, так как интерференционная картина некоторых изотопов получается более четкой, чем у основных элементов. Толщина материалов определяется или по поглощению, или по отражению излучения, в зависимости от того, доступен ли материал для измерения с одной или с обеих сторон. При измерении толщин покрытий требуется, чтобы покрытие значительно отличалось от его подкладки по атомному весу и пробег β-лучей в измеряемом покрытии составлял $\geqslant 30\%$ всего пробега, при этом точность измерения составляет сотые доли миллиметра. При помощи γ-лучей можно измерять толщину до 20 *мм* с точностью $\pm 5\%$. Библ. 19 назв. И. И.

27999. Об автоматизации в химической промышленности. Михайлов Ф. К., Хим. пром-сть, 1953, № 10, 56

Освещены вопросы приборостроения, усиления н.-и. работы, подготовки кадров, информации и обмена опытом. См. также РЖХим, 1955, 55583. А. Л.

28000. Некоторые современные тенденции в автоматическом регулировании процессов. Хиндерэлл (Some current trends in automatic process control. Hinderwell F. B.), Chem. and Process Engng, 1955, 36, № 10, 361—363 (англ.)

Обзор. И. И.

28001. Предпосылки организации автоматического химического завода. Янг (Prerequisites of the automatic chemical factory. Young A. J.), Industr. Chemist, 1955, 31, № 366, 335—339 (англ.)

Доклад о принципах организации автоматич. хим. з-да. Л. Б.

28002. Британская выставка приборостроения. — (The British instrument industries' Exhibition à l'Larls-Court stadium de Londres 28 juin — 9 juillet 1955. —), Chim. analyt., 1955, 37, № 9, 301—304 (франц.)

28003. Филадельфийская выставка. Каппелла (La mostra di Filadelfia. Cappella Giulio), Termotecnica, 1955, 9, № 5, 217—218 (итал.)

Обзор. А. Н.

28004. Совещание по поводу приборов, экспонированных на выставке в Филадельфии.— (Convegno su «La strumentazione con particolare riguardo alla mostra di Filadelfia». Milano 29—30 gennaio 1955. Organizzato dalla Sezione Lombarda del' ATI.—), Termotecnica, 1955, 9, № 5, 194—198 (итал.)

Обзор экспонатов Филадельфийской выставки приборов. А. Н.

28005. Приборы с точки зрения конструктора. Гавацци (La strumentazione vista dall' costruttore. Gavazzi Riccardo), Termotecnica, 1955, 9, № 5, 215— 216 (итал.)

О приборах, экспонированных на выставке в Филадельфии. А. Н.

28006. Анализаторы. Кьереro (Strumenti per analisi. Chierego Bruno), Termotecnica, 1955, 9, № 5, 212—214 (итал.)

Описываются анализаторы, экспонировавшиеся на выставке в Филадельфии. А. Н.

28007. Автоматические регуляторы, представленные на выставке в Филадельфии. Майер (La regolazione automatica con particolare riguardo alla mostra di Filadelfia. Mayer Hans), Termotecnica, 1955, 9, № 5, 202—204 (итал.)

Обзор. А. Н.

28008. Применение радиоактивных изотопов для измерения уровня жидкостей. Таточенко Л. К., Медведев С. В., Завод. лаборатория, 1955, 21, № 10, 1188—1192

Институтом металловедения и физики металлов ЦНИИЧЕРМЕТ разработаны индикаторы и измерители уровня жидкостей, основанные на поглощении жидкостью γ-лучей. В качестве источника излучения применяется Co^{60} малой активности. Индикаторы уровня типа ИУ-2 являются указателями прохождения уровня через данную точку и могут применяться для двухпозиционного регулирования уровня расплавленного металла. Электрич. схема прибора чрезвычайно проста и состоит из стабилизированного выпрямителя, тиратрона и счетной трубки (СТ). В анодной цепи тиратрона находится реле, срабатывающее при повышении тока через тиратрон, которое получается за счет уменьшения частоты разрядов в СТ при повышении уровня металла настолько, что металл оказывается выше плоскости установки источника излучения и СТ. При понижении уровня тиратрон запирается. Для определения частоты импульсов СТ служит RC-контур. Для трехпозиционного регулирования или сигнализации применяют две СТ и два тиратрона. Измеритель уровня ИУ-3 служит для измерения уровня жидкого металла в интервале 150 *мм*. Для этой цели источником служит радиоактивная проволока длиной 150 *мм* и СТ такой же длины (СТС-8—150). Измерительная схема состоит из балансного катодного вольтметра на лампе 6Н8 и выпрямителя, стабилизированного тремя газоразрядными стабилизаторами (СГ-4 и СГ-2). В качестве вторичного прибора применен электронный потенциометр. Точность измерения уровня составляет 5—10 *мм*. Для измерения

уровня жидкого хлора в баллоне служит ИУ-4, в котором применен принцип следящей системы. Так как уровень хлора по мере опорожнения баллона двигается только вниз, удалось обойтись без сервомотора, использовав для перемещения блока источника и СТ силу тяжести, под действием которой блок скользит вниз до тех пор, пока его лучи не пересекут уровень. При этом получается сигнал, затормаживающий ход системы. При дальнейшем понижении уровня тормоз вновь отпускается. Для дистанционной передачи показаний имеется реохорд. Если блок находится выше уровня хлора непрерывно более 15—20 сек., срабатывает реле времени, сигнализирующее об израсходовании баллона или неисправности измерителя. Погрешность измерения ИУ-4 не превосходит 10 *мм*. И. И.

28009. **Выбор основных параметров жидкостных дифманометров. Недвига П. Я.**, Тр. Запорожского ин-та с.-х. машиностр., 1955, № 2, 38—48

Принцип действия, расчет основных параметров, факторы повышения точности, конструктивные данные двухжидкостных микроманометров. Л. П.

28010. **Автоматический регулятор перепада давлений. Крассов И. М.** В сб.: Автоматизация хим. пром-сти, М., Изд-во АН СССР, 1955, 107—113

Регулятор, предназначенный для поддержания постоянных значений регулируемых параметров, измеряемых по перепаду давлений (расход, уровень, конц-ия, плотность и т. д.), состоит из чувствительного элемента (дифманометр с эластичной мембраной), командно-усилительного устройства с двумя каскадами усиления (электропневматич. преобразователь и позиционер), исполнительного механизма и жесткой обратной связи. М. Л.

28011. **О некоторых вопросах измерения расхода жидкостей, газов и паров (К утверждению Правил 27—54). Кивилис С. С.**, Измерит. техника, 1955, № 4, 40—46

28012. **Отчет об испытании опытного электромагнитного расходомера. Фукава, Саката** (試作電磁流量計について. 府川弘, 阪田力), 計測, Кэйсоку, J. Soc. Instrum. Technol., Japan, 1955, 5, № 8, 393—395 (япон.; рез. англ.)

Испытывался опытный образец электромагнитного расходомера. Измерения производились методом отклонения, а впоследствии и методом автоматич. компенсации. Измерялся расход р-ра отбеливающего порошка, содержащего несколько процентов Cl_2. Рабочий расход составлял 15—20 *см³/сек*; шкала прибора 65 *см³/сек* при чувствительности 0,2%; точность измерения 1%. Измерительная труба диам. 25 *мм* изготовлена из акриловой пластмассы. В этой трубе установлены два электрода сечением 3 × 0,3 *см*. Помехами при измерениях являлись токи утечки и наводок, для чего пришлось тщательно изолировать измерительные цепи, произвести электромагнитную и электростатич. экранировку. Кроме того, потребовалось надежное заземление. Конструкция усилителя также должна быть выполнена с учетом защиты от наводок. Изменения электропроводности измеряемой жидкости, если они превосходят определенную величину, вызывают погрешность прибора. Работа над расходомером продолжается. И. И.

28013. **Способ нанесения на диаграмму коэффициента истечения жидкости, определенного расходомером с диафрагмой. Инацуми** (オリフイス流量計の流出係數表示法について. 稻積彥二), 化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng (Tokyo), 1954, 18, № 11, 566—567 (япон.)

28014. **Автоматическое регулирование расхода жидкостей. Ле-Шевалье, Лелё** (Régulation automatique des debits de liquides (dispositifs à thermistances). Le Chevallier, Leleu), Electronique industr., 1955, № 4, 119—122 (франц.)

Описаны две мостовые схемы расходомеров с использованием пары термисторов в качестве датчика (один из термисторов располагается в потоке до, второй — после стандартного подогревателя). Напряжение небаланса 0,04—0,06 *в*. В 1-й схеме термисторы питаются постоянным током, нульприбором служит микрореле с $R = 1500\ \Omega$ и чувствительностью 2 μa; реле через тиратроны управляет электрич. исполнительным механизмом. Во 2-й схеме питание осуществляется переменным током 50 *гц*; напряжение небаланса усиливается двумя электронными лампами и поступает на тиратроны. Схемы применены для регулирования расхода органич. жидкостей (напр., трихлорэтилена). Л. Б.

28015. **Автоматическое регулирование расхода пара в дистилляционной колонне с внутренним испарителем. Бальдассини** (Regolazione automatica del vapore per colonne di distillazione a riscaldamento diretto. Baldassini Luciano), Misure e regolaz, 1955, 3, № 3, 110—111 (итал.)

Для автоматич. регулирования давления пара в дистилляционной колонне применен пневматич. регулятор расхода греющего пара с установкой заданного значения от давления пара в колонне. А. Н.

28016. **Двухкомпонентный вычислитель для непрерывно измеряющего и записывающего психрометра. Берлидж** (A two-variable computer for a continuous indicating and recording psychrometer. Burlage Henry, Jr), ISA Journal, 1955, 2, № 8, 298—300 (англ.)

Подробно описывается психрометр с датчиком в виде сухого и мокрого термометров сопротивления. Две следящих системы дают соответствующий т-ре угол поворота на двух моторах. Моторы задают две координаты положения пальца на пространственном кулачке. 3-ья координата пальца определяет измеряемую относительную влажность. Разобраны достоинства и недостатки возможных вариантов описанной конструкции. Точность прибора ±1% относительной влажности. Пределы измерения 15—80°. Ю. П.

28017. **Изготовление вискозиметра с падающим шариком. Кавата, Тогава** (落球式粘度計の試作. 河田末吉, 戸川秀夫), 計測, Кэйсоку, J. Soc. Instrum. Technol., Japan, 1955, 5, № 8, 396—399 (япон.; рез. англ.)

Разработан вискозиметр с падающим шариком для непрозрачных жидкостей. Прохождение шарика через определенные пункты измерительной стеклянной трубки определяется по изменению индуктивности двух катушек, включенных в мостовую схему. Получающиеся при этом импульсы усиливаются усилителем и включают и останавливают секундомер. Удовлетворительная работа получается даже при диаметре стального шарика 1,6 *мм* и диаметре катушки 3,6 *см*. Устройство работает устойчиво и обладает высокой чувствительностью. И. И.

28018. **Непрерывные анализаторы для химических процессов. Уилкс** (A guide to continuous stream analysis in the chemical process plant. Wilks Paul A., Jr), Chem. Engng Progr., 1955, 51, № 8, 357—360 (англ.)

Приведены схемы и таблицы применения ИК-газоанализатора для анализа этилена в процессе его ректификации, а также образец опросного листа. Фирма Perkin-Elmer выпускает газоанализаторы на этилен в сложных смесях со шкалами 24—26%; 55—60%; 99,5—100% и другие с точностью 2% от диапазона измерения. В качестве методов, пригодных для непрерывного анализа, рекомендуются рефрактометрия,

паровая хроматография и ядерно-магнитный резонанс. И. И.

28019. **Промышленные анализаторы.** Медзалира (Analizzatori industriali. Mezzalira Girolamo), Termotecnica, 1955, 9, № 5, 220—222 (итал.)

Обзор автоматич. газоанализаторов. Описание магнитного и ИК-анализаторов. Е. Н.

28020. **Прибор для измерения концентрации растворов.** Красоткин Е. Н., Энергет. бюл., 1955, № 10, 20—22

Описано устройство электрокондуктометрич. концентратомера, примененного на химводоочистительной установке электростанции как кислотомер со шкалой 0—4,5% H_2SO_4 и солемер со шкалой 0—12% NaCl. А. Л.

28021. **Практические замечания об измерении pH.** Манасси (Nozioni pratiche sulla misura del pH. Manassi Virgilio), Termotecnica, 1955, 9, № 5, 205—211 (итал.)

Обзор методов измерения pH. А. Н.

28022. **Регистратор pH воды.** Хинцш (pH-Schreiber für Wasseruntersuchung. Hientzsch Hans), Wasserwirtschaft-Wassertechnik, 1954, 4, № 9, 332—335 (нем.)

Для измерения pH воды применена проточная ячейка со стеклянным электродом и хлорсеребряным электродом сравнения, соединенными с усилителем постоянного тока. При одинаковых жидкостях внутри стеклянного электрода и в электроде сравнения температурный коэфф. составляет всего 0,2 *мв* на 1° или $<$0,05 pH на 10°. Электрод годится для измерений при т-ре $\leqslant$40°. А. Г.

28023. **Исследование устойчивости регулирования в новой советской литературе.** Хан (Stabilitätsuntersuchungen in der neueren sowjetischen Literatur. Hahn W.), Regelungstechnik, 1955, 3, № 9, 229—231 (нем.; рез. англ.)

Продолжение обзора работ советских авторов в области теории автоматич. регулирования. Рассматриваются вопросы определения параметров стабильного протекания процесса регулирования, критерии устойчивости и структурной устойчивости контуров регулирования. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 49341. И. И.

28024. **Как применить частотные характеристики для расчета регулирования процессов химической промышленности. Часть I.** Джонсон (How to use frequency response in chemical process control. Part I. Johnson Ernest F.), Chem. Engng Progr., 1955, 51, № 8, 353—356 (англ.)

Указывая на трудности применения метода переходных функций для расчета динамики систем регулирования, автор рекомендует пользоваться логарифмич. амплитудно-частотными и фазо-частотными характеристиками. Приводится построение таких характеристик и пример их использования. И. И.

28025. **О регулируемости промышленных установок.** Фернер (Über die Regelbarkeit industrieller Anlagen. Ferner V.), Feingerätetechnik, 1955, 4, № 8, 361—365 (нем.)

В качестве критерия регулируемости установок предлагается величина отношения времени запаздывания установки к ее времени перехода. На основании анализа переходных функций рассматривается зависимость критерия регулируемости от величины емкости и числа последовательно соединенных емкостей для многоемкостных объектов. В. К.

28026. **Трубы из пластмасс как заменители металлических труб для систем воздухоснабжения пневматических приборов.** Томас (Plastic vs. metal tubing for instrumen air service. Thomas E. I), Instruments and Automat., 1954, 27, № 10, 1614—1619 (англ.)

Приводится сравнительный анализ технич. и эконом. данных по пластмассовым и металлич. трубам, применяемым для пневматич. приборов и автоматич. регуляторов. Автор рекомендует пластмассовые трубы из полиэтилена для указанной цели как полноценные заменители металлич. труб. Положительная особенность пластмассовых труб — высокая стойкость против коррозии и более низкая стоимость по сравнению с металлич. трубами. Они в 3 раза дешевле медных и в 2 раза — алюминиевых. Следует отметить монтажное преимущество пластмассовых труб — большую гибкость, дающую значительные удобства при трассировании больших кол-в линий и в малодоступных местах. К. Ш.

28027. **Подвижный щит для контроля печей.** — (Tableau mobile de contrôle des fours.—), Ind. céram., 1955, № 463, 83—86 (франц.)

Описан перемещаемый на роликах щит с комплектом приборов, контролирующих работу печи для обжига керамич. изделий. В комплект входят: шеститочечный регистрирующий потенциометр, ИК-газоанализатор для определения CO_2, CO и CH_4 с регистрирующим гальванометром с падающей дужкой, три манометра и регистрирующий манометр с трехходовым краном, подключаемым к любому из трех щитовых манометров. На щите установлен также мембранный насос для прососа газа через газоанализатор, фильтр с хлористым Ca и стеклянной ватой, жидкостные манометры и т. п. Двухколокольный регистрирующий манометр имеет шкалы: 5, 10, 20 и 30 *мм* вод. ст. А. Н.

28028. **Основные принципы регулирования отвода конденсата.** Зимон (Regelaufgaben und Grundprinzipien der Kondensatableiter. Simon Walther), Chem.-Ingr-Techn., 1954, 26, № 7, 383—386 (нем.; рез. англ., франц.)

Из конденсатоотводных устройств наибольшее распространение получили конденсационные горшки с поплавком, действие которых основано на разности уд. веса пара и жидкости. Преимущество этих устройств — возможность менять в широком диапазоне производительность, недостаток — необходимость периодич. деаэрации. В конденсатоотводных устройствах с термоэлементом используется различие в т-ре пара и конденсата. Термочувствительный элемент, расширяясь при заполнении емкости паром, закрывает выпускное отверстие, открывающееся лишь после конденсации пара и соответствующего охлаждения конденсата. Простейшие устройства с термоэлементом настраиваются на данную т-ру. В усовершенствованных устройствах степень открытия клапана корректируется по величине рабочего давления пара. К третьей и наиболее простой группе конденсатоотводных устройств относятся устройства, принцип действия которых основан на различии в условиях протекания пара и жидкости через дроссель, сопло, систему сопел и лабиринт. Приводятся характеристики описанных устройств (производительность, потери пара и т. д.). А. Н.

28029. **Автоматическое регулирование концентрации серной кислоты.** Смирнова А. В., Хим. пром-сть, 1955, № 5, 40—41

Описан автоматич. регулятор конц-ии серной к-ты, орошающей моногидратный абсорбер. Датчик регулятора (кондуктометрич. ячейка) включен в неравновесный мост, в измерительную диагональ которого включен электронный потенциометр ЭПД-37. Мембранный клапан регулятора установлен на трубе, подающей воду в циркуляционный сборник моногидрата. Регулятор поддерживает конц-ию H_2SO_4 в пределах $98{,}1\pm0{,}12\%$ и работает в течение года. И. И.

28030. Оснащение приборами этиленового завода. Брекнер (Instrumentation on an ethylene plant. Breckner D.), ISA Journal, 1955, **2**, № 8, 295—297 (англ.)

Описывается применение приборов контроля и регулирования на канадском этиленовом з-де. Приведены данные по технике измерений сжиженных газов при низких т-рах (до —130°) и высоких давлениях (до 600 *атм*): этилена, этана, пропилена, пропана, метана. А. Л.

28031. Электронные контрольно-измерительные и регулирующие приборы на нефтеперегонном заводе. Сомерс, Фус (Electronic instrumentation for atlantic catformer. Somers F. C., Fuhs R. C.), ISA Journal, 1955, **2**, № 7, 241—244 (англ.)

На нефтеперегонном з-де установлено 20 электронных регистраторов расхода, давления и т-ры и 14 электронных регуляторов, а также 6 пневматич. регуляторов уровня. Стоимость установки электронных приборов на 12% дешевле установки соответствующих пневматич. приборов. Применение малогабаритных вторичных приборов позволило уменьшить площадь помещения пульта управления в 2,5 раза по сравнению с существующими на аналогичных з-дах. Приборы состоят из отдельных узлов: датчик, регистратор, указатель, регулятор, электропневматич. преобразователь и пневматич. клапан. Все одноименные узлы взаимозаменяемы и снабжены штепсельными разъемами для быстрой смены. На случай кратковременного перерыва в электропитании установлено устройство аварийного питания, обеспечивающее работу приборов при отключении сети, не превышающем 10 сек. Наличие отдельного от регулятора регистратора повышает надежность регулирования, так как исключает возможности нарушений режима при смене диаграмм и заливке чернил. Для регуляторов применены спец. промышленного типа долговечные лампы, а для регистраторов — обычные, которые в 5 раз дешевле. З-дом управляют два человека в смену. И. И.

28032. Автоматизация газовой промышленности. Часть I. Линфорд, Фармер (Instrumentation and the gas industry. Part I. Linford A., Farmer G. C.), Gas J., 1955, **283**, № 4805, 45—46, 49—54 (англ.)

Обзор развития техники измерения и регулирования в газовой пром-сти. А. Л.

28033. Некоторые вопросы контроля и автоматического регулирования в газовой промышленности. Линфорд (Some aspects of instrumentation and automatic control in the gas industry. Linford A.), Mach. Lloyd. Overseas Ed., 1955, **27**, № 1, 69, 71—74 (англ.), 70, 72 (исп.)

Сравнение различных методов измерения расходов газа; методы дистанционного измерения кол-ва газа в газгольдерах; определение взрывоопасной конц-ии кислорода в газе; системы автоматич. регулирования теплотворной способности газа. Я. Н.

28034. Автоматическое регулирование в сахароварении. Боттони (Applications particulières de téléréglage aux diffusions continues. Bottoni Gian Franco), Génie chim., 1955, **73**, № 3, 73—78 (франц.)

При автоматизации сахароварения основными регулируемыми и контролируемыми параметрами являются: весовая производительность свеклорезки, расход и т-ра воды, уровень сока в циркуляционном чане, т-ра сока и pH декантируемого сока. Контроль параметров процесса и задание регулируемых значений параметров производятся с центрального щита з-да. Производительность свеклорезки регулируется с помощью изменения числа ее оборотов. Измерительным органом регулятора служат весы, установленные на выходе из свеклорезки. Т-ра питающей воды регулируется с помощью автоматич. потенциометра. Поддерживается также постоянство отношения расхода воды и числа оборотов диффузора. Описаны простой способ дозирования воды, система блокировки и сигнализации процесса. В основном применяется пневматич. система регулирования. А. Н.

28035. Автоматизация холодильных установок на холодильниках. Якобсон В., Холодильн. техника, 1955, № 2, 13—22

Рассматривается автоматич. регулирование холодильных установок для хранения продуктов с помощью двухпозиционных регуляторов. В. В.

28036. Типовые схемы автоматизации холодильных установок с одним — тремя агрегатами. Щербаков В., Холодильн. техника, 1955, № 3, 11—18

Описание принципиальных схем автоматич. включения, выключения и защиты холодильных агрегатов в зависимости от т-ры рециркуляционного агента. Л. П.

28037. Автоматическое регулирование физических переменных в крашении. Кулон (La régulation automatique des variables physiques en teinture. Coulon René), Teintex, 1955, **20**, № 6, 458, 461, 463 (франц.)

Описана автоматизация процесса крашения. Регулируются конц-ия красителя, время выдержки, т-ра ванны, уровень, подача реактивов, pH и пр. Применяются стандартные приборы автоматич. регулирования. А. Н.

28038 К. Приборы и методы регулирования в химической промышленности. Ред. Моллой (Chemical engineering instruments and control methods. Molloy Edward (ed.) (Thomas Jamieson, H. S. Jones, Herbert B. S. Ward. pseud.). Newnes, British Book Service, 1954, 192 p., ill., 1.50 doll.) (англ.)

28039 К. Теплотехнические приборы для химической промышленности. Бецкой (Hötechnikai és vegyipari müszerek. Beczkóy József. Budapest, Felsöoktatási Jegyzetell. soksz., 1953, 160 l., 17 ft.) (венг.)

28040 К. Автоматические плотномеры. Скорбилин С. Ф. М., Пищепромиздат, 1955, 52 стр. с илл., 1 р. 50 к.

28041 К. Приборы для измерения температуры и их поверка (Инструктивные материалы. Разработ. ВНИИМ им. Д. И. Менделеева). М., Машгиз, 1955, 472 стр. с илл., 18 р. 35 к.

28042 П. Прибор для измерения относительной влажности жидкости. Фултон, Александер (Apparatus for measuring the relative humidity within an aqueouse liquid. Fulton George P., Alexander James C.) [National Institute of Cleaning & Dyeing]. Пат. США 2715833, 23.08.55

Прибор состоит из U-образной трубки с переливом, через которую протекает исследуемая жидкость. Измеряется относительная влажность воздуха, находившегося в тесном контакте с исследуемой жидкостью. Измерение производится гигрометром, чувствительный элемент которого находится при т-ре исследуемой жидкости. И. И.

28043 П. Газочувствительный контрольный прибор. Мейли (Gas-responsive control apparatus. Meili Ernst) [Electro-Watt Electrical and Industrial Management Co., Ltd]. Пат. США 2702898, 22.02.55

Патентуется прибор для определения наличия дыма с применением радиоактивных элементов. Используется изменение тока в ионизационной камере при наличии пыли. Для компенсации изменения плотности воздуха применена камера сравнения, соединенная с атмо-

сферой. Прибор предлагается использовать для обнаружения пожара на ранней его стадии. Ю. П.

28044 П. **Газоанализатор.** **Ричардсон** (Gas analyzer. Richardson Robert D.) [Cambridge Instrument Co. Inc.]. Пат. США 2698223, 28.12.54

Термокондуктометрич. газоанализатор для определения отношения содержания в газе двух компонентов, из которых один обладает большей, а второй меньшей теплопроводностью, чем стандартный газ. Прибор состоит из двух камер, в которых помещено по два плечевых нагревательных элемента, включенных в мостовую схему. Камеры отделены от трубки, по которой протекает газ, пористыми перегородками. Одна из этих перегородок поглощает анализируемый компонент с меньшей теплопроводностью. И. И.

См. также: Контроль состава 26069, 26071, 26072, 26123, 26522, 27609, 27710. Контроль общетехнических параметров 27835, 27938.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ. САНИТАРНАЯ ТЕХНИКА

28045. **Отравление гликолями, их соединениями и другими многоатомными спиртами.** **Срока** (Gesundheitsgefährdung durch Glykole, ihre Verbindungen und andere mehrwertige Alkohole. Sroka Karl H.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1954, **80**, № 5, 117 (нем.)

Пары CH_2OHCH_2OH (I), оказывающие токсическое действие на центральную нервную систему при общем наркозе, в производственных условиях неопасны. $(CH_2CH_2)O$ (II) в смеси с CO_2 (1 : 9)—«Картокс» является токсическим в-вом благодаря своей легкой проникаемости. Чистый II обладает наркотическими свойствами. CH_2OHCHO — сильный восстановитель, вредно влияет на здоровье. При применении синтетич. $CH_2OHCHOHCH_2OH$ раздражающее действие оказывают содержащиеся в нем примеси: аллиловый спирт, хлористый аллил, глицеринхлоргидрин и др. Защищают кожу и не оказывают на нее вредного действия эфиры I и адипиновой к-ты, легко смываемые мылами и трудно растворяющиеся в органич. р-рителях. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 1582. С. Я.

28046. **Токсичность кремнезема. II. Характеристика белковых пленок, адсорбированных кварцем.** **Шил, Смит, Ван-Райпер, Флейшер** (Toxicity of silica. II. Characteristics of protein films adsorbed by quartz. Scheel Lester D., Smith B., Van Riper J., Fleisher E.), Arch. Industr. Hyg. and Occupat. Med., 1954, **9**, № 1, 29—36 (англ.)

Установлено, что белки из р-ров сорбируются частицами кварца диам. 1—3 μ и образуют на их поверхности белковую оболочку. Кол-во сорбированных белков зависит от pH белкового р-ра и его конц-ии. На кроликах доказана способность белковых оболочек как связываться с некоторыми антителами, так и производить их. В сорбированных белковых пленках обнаружены явления агглютинации, указывающие на процесс старения белка, что может служить причиной токсического действия частиц кварца. Часть I см. РЖХим, 1955, 51059. С. Я.

28047. **Щелочи. II.** **Штайдухар-Джюрич, Джюрич** (Lužine. II. Dio. Štajduhar-Đurić Zora, Đurić Dušan), Kemija u industriji, 1954, **3**, № 4, 123—124 (хорв.)

Дана гигиенич. характеристика NaOH, KOH и CaO. Описаны их вредное действие на кожу и слизистые оболочки работающих, необходимая первая помощь и профилактич. мероприятия. Предложена предельно допустимая конц-ия NaOH в воздухе (не >2 *мг/м*^{3}). Для нейтр-ции NaOH при его попадании в глаза и на кожу рекомендуется 2—5% H_3BO_3. Сообщение I см. РЖХим, 1955, 12034. С. Я.

28048. **О профессиональных заболеваниях при изготовлении инсектицидного препарата и противопожарной смеси, содержащих четыреххлористый углерод (в частности о нарушениях функций печени).** **Сасси, Паруччини** (Pericoli per la salute nella preparazione di bombole insetticide ed antiincendio al tetracloruro di carbonio (con particolare riguardo alla funzionalita' epatica). Sassi Carlo, Paruccini Claudio), Med. lavoro, 1954, **45**, № 2, 93—103 (итал.; рез. англ.)

Описано по одному случаю острого и хронического отравления работающих на произ-ве инсектицидного препарата и смеси для противопожарных баллонов, содержащих 10 и 97% CCl_4 соответственно. Приведены результаты всестороннего функционального исследования печени у 13 рабочих. Отмечено нарушение антитоксической функции печени как первый признак отравления CCl_4. Е. Я.

28049. **Радон в воздухе жилых помещений.** **Габриш, Дейвис** (Radon released from concrete in radiant heating. Gabrysh A. F., Davis F. J.), Nucleonics, 1955, **13**, № 1, 50 (англ.)

На основе опытов и расчетов содержания Rn в воздухе жилого помещения с полами и стенами, изготовленными из строительных материалов, содержащих U, сделан вывод, что материал с 0,004% U и выше не пригоден для постройки жилищ. В. Ш.

28050. **Применение токов высокой частоты и других агентов для деканцерогенизации высокотемпературной сланцевой камерной смолы.** **Данецкая** (Folosirea curenţilor de inaltă frecvenţă şi a altor agenţi pentru decancerizarea gudronului de şisturi obţinut in cuptoare cu camere la temperaturi ridicate. Daneţkaia O. L.), An. Rom.-Sov. Ser. igienă şi organiz, sanit., 1955, Ser. 3a, **9**, № 3, 63—68 (рум.) Перев. См. РЖХим, 1956, 2990.

28051. **Хлор.**— (Chlorine.—), Nat. Safety News, 1953, **68**, № 3, 36—37, 80, 82, 84, 86—90 (англ.)

Обзор по применению хлора в производственных условиях, хранению и обращению с хлором на складах и при транспортировке. Ю. С.

28052. **Гигиена труда и техника безопасности на фабрике химических реактивов в Гливицах.** **Новаковский, Палюсинский** (Bezpieczeństwo i higiena pracy w Fabryce Odczynników Chemicznych w Gliwicach. Nowakowski M., Palusiński A.), Chemik, 1955, 8, № 4, 116—118 (польск.)

На ф-ке хим. реактивов за последние 2 года был вдвое уменьшен травматизм. Основные направления санитарно-профилактич. работы следующие: герметизация оборудования, увеличение числа и мощности вентиляторов, нейтр-ция вредных в-в (напр. установлен аппарат для превращения окислов азота в азот), усовершенствование технологич. процесса (напр. замена $CuSO_4$ триокисью бора для обезвоживания муравьиной к-ты), систематич. медицинский контроль, обучение рабочих на курсах по технике безопасности и гигиене труда, разъяснение инструкций, профессиональное обучение рабочих, улучшение снабжения рабочих приспособлениями для индивидуальной за-

щиты. Большую роль в снижении заболеваемости играют недавно организованные заводские токсикологич. лаборатории. И. С.

28053. Опасность работы со ртутью и ее обезвреживание. Берка (Asanace a risiko práce se rtutí. Berka Ivan), Bezpečn. a hyg. práce, 1955, 5, № 2, 54—55 (чеш.)

Все поверхности (полы, столы), на которых работают со ртутью, должны быть гладкими, покатыми для сбора ее в сборники, стены должны быть окрашены масляной краской на высоту ⩾2 *м*. Приборы необходимо снабжать подносами. При разбрызгивании ртути ее собирают медной амальгированной пластинкой или высасывают потоком воздуха. Пролитую ртуть засыпают цинковым или медным порошком, сухим льдом. Отравления ртутью лечат инъекциями димеркаптопропанола, сернистыми ваннами и серусодержащей минер. водой. Предельно допустимые конц-ии ртути в Чехословакии 0,05 *μг/л*, в СССР 0,01 *μг/л*, в США 0,1 *μг/л*. И. С.

28054. Количественное определение кварца на рентгеновской установке со счетчиком Гейгера. Иван, Удагава (X線廻折による石英の定量法.岩井津一，宇田川重和)，窯業協會誌， Ёгё кёкайси, J. Ceram Assoc. Japan, 1954, 62, № 703, 753—757 (япон.; рез. англ.)

На основании анализа прокаленного легкого больного силикозом разработан метод определения содержания кварца. Содержание кварца x в глине определялось на установке со счетчиком Гейгера при помощи следующего ур-ния: $x = 100 \cdot a (I_Q / I_F)_1 \{100 [(I_Q / I_F)_2 - (I_Q / I_F)_1] + a (I_Q / I_F)_2\}^{-1}\%$, где: a — кол-во кварца, введенного в исходный материал; $(I_Q / I_F)_1$ — отношение интенсивностей линий кварца и флюорита в материале, в который было введено известное кол-во флюорита; $(I_Q / I_F)_2$ — отношение интенсивностей линий кварца и флюорита для материала, в который было введено известное кол-во флюорита и a % кварца. В. Я.

28055. Опасность заболевания силикозом при разработке залежей кизельгура. Жерве (Le risque silicotique dans les exploitations de kieselguhr. Gervais M. J.), Arch. malad. profess., 1954, 15, № 6, 555 (франц.)

Указывается на опасность заболевания силикозом, возможность смертельных случаев, необходимость раннего обнаружения заболевания у рабочих, интенсивное обеспыливание рабочих зон и применение защитных масок. М. Ф.

28056. Регулирование содержания урановой пыли. Миллер (Controlling uranium dust. Miller H. I., Jr), Heat. Piping and Air Condit., 1954, 26, № 9, 109—113 (англ.)

Переработка урановой руды связана с выделением тяжелой металлич. пыли, HF, окислов азота, а также с радиоактивным излучением Ra, U и его производных. Комплекс гигиенич. мероприятий, необходимых для сохранения допустимых норм (для U 50 *г/м*³ и для Rn 10^{-8} *кюри/м*³), состоит из герметизации процессов, местной и общеобменной вентиляции, возможно более полной очистки воздуха от пыли, нейтр-ции кислых паров, максим. рассеяния вентиляционных выбросов, подачи подогретого приточного воздуха и влажной обработки материалов. При взвешивании руды и вскрытии барабанов требуется отдельное помещение с цементными стенами и окнами из свинцового стекла. Вытяжная вентиляция должна обеспечивать 15-кратный обмен. Оттаивание замерзшей руды, связанное с выделением больших кол-в Rn, производится в спец. герметичных камерах с постоянно действующей вентиляцией. Сухая урановая пыль улавливается коллекторами из прорезиненных материалов кислото- и термостойких (допустима т-ра ∼ 150°). Влажная пыль задерживается жидкостными коллекторами, действие которых основано на обтекании загрязненным воздухом перегородки, орошаемой жидкостью. Загрязненный ураном масляный туман задерживается электрофильтрами. Воздух, выходящий из сушильных камер, с содержанием ∼ 5% пыли и с т-рой ∼ 220° охлаждается в теплообменниках и фильтруется через сухие фильтры. С. Я.

28057. Эффективность очистки воздуха и отбор проб фильтрами. Фицджералд, Детуайер (Collection efficiency of air cleaning and air sampling filter media. [Fitzgerald J. J., Detwiler C. G.), Amer. Industr. Hyg. Assoc. Quart., 1955, 16, № 2, 123—130 (англ.)

Для определения эффективности фильтрации воздуха от пыли применялись фильтры из бумаги W-40, W-41, CC-6, H-70, AEC-1 и MSA-1106-B. Испытывались дуралюминиевые частицы с плотностью 2,7 *г/см*³. Для частиц размером 0,18—2,1 μ степень фильтрации, определяемая под микроскопом, 98,2—99,8%. Испытывалась также атмосферная пыль размером 0,005—0,2 μ. Эффективность сбора анализировалась электронным микроскопом. Приводятся графики, показывающие проницаемость фильтров в зависимости от скорости и размера частиц, а также схема опытной установки. А. С.

28058. Причины взрыва при электролитическом получении кислорода и водорода. Маца (Příčiny výbuchu v elektrolytické výrobě kyslíku a vodíku. Máca Ferdinand), Bezpečn. a hyg. práce, 1955, 5, № 3, 89—91; № 4, 121—123; № 5, 152—154 (чеш.)

Описан взрыв баллона с кислородом в цехе наполнения. Причиной катастрофы была неисправность одного из электролизеров, диафрагмы которого сильно пропускали газ. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 42228. З. Б.

28059. Предупреждение взрывов электроизмерительными приборами. Ольханс (Wissenswertes über den Explosionsschutz bei elektrischen Meßgeräten. Ohlhans A.), Arch. techn. Messen., 1955, № 231 25—27 (нем.)

В производственных помещениях, где возможно накопление взрывоопасных паро-воздушных смесей, т-ра электрич. приборов не должна превышать т-ру самовоспламенения смеси. Возникающие в установках искры не должны вызывать пожаров и взрывов окружающих паров и газов. Исходя из т-р воспламенений, горючие делятся на 4 группы. Приведено описание предохранительных способов и взрывозащитных электроизмерительных приборов. Б. Т.

28060. Рабочая разность температур в системах кондиционирования воздуха. Баркалов Б. В., Водоснабжение и сан. техника, 1955, № 2, 7—12

Приводится приближенный расчет рабочей разности т-р (разность между т-рой в нижней зоне помещения и начальной т-рой подаваемого в него воздуха) в зависимости от скорости подачи воздуха в помещение. Обсужден вопрос влияния на рабочую разность т-р габаритных размеров помещения и высоты расположения в нем приточных жалюзийных решеток. С. К.

28061 Д. Производственные и экспериментальные исследования по гигиенической характеристике соединений бария. Румянцев Г. М. Автореф. дисс. канд. мед. н., 1-й Моск. мед. ин-т, М., 1955

28062 П. Светозащитные очки и способ их изготовления (Schutzbrille gegen störende Lichtstrahlung und Verfahren zu ihrer Herstellung) [Physikalisches Untersuchungslaboratorium. G. m. b. H]. Пат. ФРГ

288879, 1.06.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 14, 3092 (нем.)]

Стекла светозащитных очков покрыты одним или двусторонним светопоглощающим слоем толщиной 0,1—10 μ. Наряду с металлом порядкового номера 22—28, или металлом нечетного ряда 1 группы периодич. системы, или Al, или Si, слой содержит окись кремния с меньшим содержанием кислорода, чем SiO_2. Б. Т.

28063 П. Аппарат под давлением для сухого огнетушения. Гайз, Аллен (Apparatus for pressurizing containers for fire-extinguishing dry chemicals. Guise Arthur B., Allen Alden) [Ansul Chemical Co.]. Пат. США 2651375, 8.09.53

Патентуется аппарат под давлением для сухого огнетушения, состоящий из сосуда для порошковидных реагентов и присоединенной к нему гребенки, через которую в сосуд подается сжатый газ. Три параллельных патрубка гребенки соединены через независимые редукторы с тремя патрубками другой гребенки, приключенной к баллонам сжатого газа. К. Г.

См. также: Борьба с пылью 26157, 27882—27886, 27889, 27890

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

K

L

T

УКАЗАТЕЛЬ ДЕРЖАТЕЛЕЙ ПАТЕНТОВ

7218
Corp.

Corp.

Azioni

9

35
Inc.

26744,

27395
ungs-
b. H.

77
26468,

Coal

Co.

7099
26286
27022
7
27689
lectro-
Fro-
7187

Inc.

b. H.

Ges.

26787,

b. H.

27400
7328
abrik

Fabrik

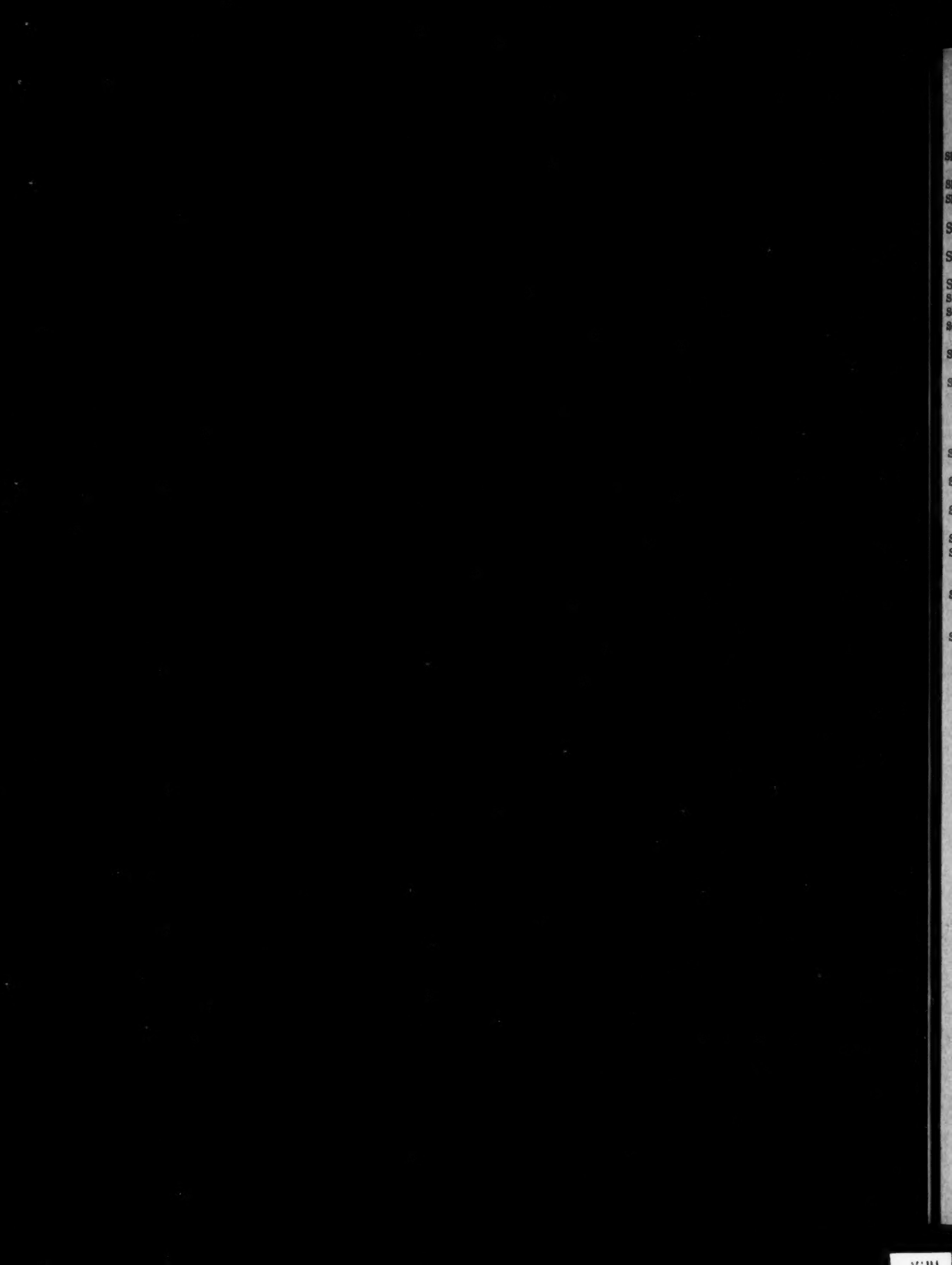
26643,

cations
7752
6809,

nc.

owerke

Ges.



Технический редактор *Л. М. Хелемская*

Подписано к печати 14/VI 1956 г. Формат бумаги 84×108[1]/[16] Бум. л. 16[1]/[2] Печ. л. 54,12
Уч.-изд. 93,04 Тираж 4800. Зак. 191 Т-05313

2-я тип. Издательства АН СССР, Москва, Шубинский пер., д. 10

Цена 22 руб. 50 коп.

цена

.50

0.50

5.60

5.60

0

8

2

2

вн,

ах.